Synthese höherer Ringsysteme

[2.2. ...] Metacyclophane - Darstellung und Dehydrierung

Inauguraldissertation
der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von
Kaspar Burri
von Basel und Guggisberg

Von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag von Herrn Prof. Dr. R. Signer angenommen

Bern, den 29. Februar 1968 Der Dekan: sig. Prof. Dr. M. Lüscher

Hausdruckerei der CIBA Aktiengesellschaft, Basel
1968

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547616_0036

Synthese höherer Ringsysteme

[2.2. ...] Metacyclophane - Darstellung und Dehydrierung

Inauguraldissertation
der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von
Kaspar Burri
von Basel und Guggisberg

Von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag von Herrn Prof. Dr. R. Signer angenommen

Bern, den 29. Februar 1968 Der Dekan: sig. Prof. Dr. M. Lüscher

Hausdruckerei der CIBA Aktiengesellschaft, Basel
1968

UNIV:
LEIDEN
BIBL.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

***

Herrn Professor Dr. W. Jenny, dem Leiter der vorliegenden Dissertation, möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen. Seine Bereitschaft, mir zu jeder Zeit ratend, anregend und ermutigend beizustehen, hat das Entstehen dieser Arbeit entscheidend gefördert. Auch Herrn Professor Dr. R. Signer sei für sein stetes Interesse aufrichtig gedankt. Herrn Professor Dr. R. Wizinger danke ich für den Arbeitsplatz am Farbeninstitut der Universität Basel, den ich unter seinem Direktorat belegen durfte. Der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, danke ich dafür, dass mir gestattet wurde, während anderthalb Jahren einen Arbeitsplatz und die Speziallaboratorien zu benützen.

INHALT

A. Einleitung 1

B. Konjugation in makrozyklischen Bindungssystemen 3

1. Hückels 4n+2 - Regel 3

2. Nachweis der Konjugation in aromatischen Systemen 4

a. Konjugationsenergie 4
b. Substitutionsreaktionen 5
c. pK - Werte 6
d. Dipolmomente 9
e. Röntgenstrukturanalyse 10
f. Magnetische Eigenschaften 11

3. Konkurrenz zwischen benzoider und nichtbenzoider Konjugation 15

C. [2.2. ...]Metacyclophane 18

1. Einleitung 18

2. Synthesen 22

3. Physikalische Eigenschaften 28

a. Schmelzpunkte 28
b. UV.-Spektren 33
c. NMR.-Spektren 34
d. Massenspektren 37

D. [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan-all-trans-hexaen 40

1. Allgemeines zur Synthese 40

2. Spektroskopische Strukturbeweise 44

a. Massenspektrum 44
b. UV.-Spektrum 44
c. IR.-Spektrum 45
d. NMR.-Spektrum 46

E. Zwischenprodukte zur Synthese von 3,11-disubstituiertem Dibenz(aj)anthracen 49

1. Allgemeines zur Synthese 49

2. 2,6,6'-Tri-carbomethoxi-1,1'-dinaphthylketon 50

F. Experimenteller Teil 54

1. Allgemeine Bemerkungen 54

2. Wurtz-Reaktionen mit α,α'-Dibrom-m-xylol 55

a. Wurtz-Reaktion mit Tetraphenyläthylen als Katalysator 55
b. Wurtz-Reaktion mit Brombenzol als Katalysator 59
c. Wurtz-Reaktion mit p-Bromanisol als Katalysator 60
d. Wurtz-Reaktion ohne Katalysator 61

3. Versuche zur Dehydrierung von [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan 64

a. Dehydrierungsversuch mit Rh/Al_2O_3 64
b. Umsetzung von [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan mit N-Bromsuccinimid 65
c. [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan-all-trans-hexaen 67

4. Darstellung von 2,6,6'-Tri-carbomethoxi-1,1'-dinaphthylketon 68

G. Zusammenfassung 71

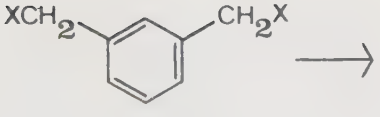
H. Literaturverzeichnis 72

SYNTHESE HOEHERER RINGSYSTEME

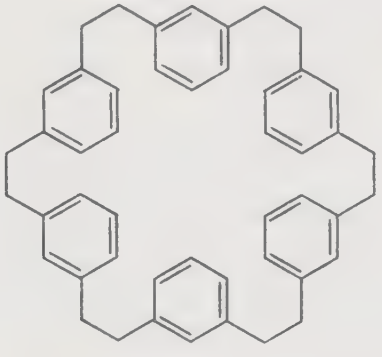
[2.2. ...] METACYCLOPHANE - DARSTELLUNG UND DEHYDRIERUNG

A. EINLEITUNG

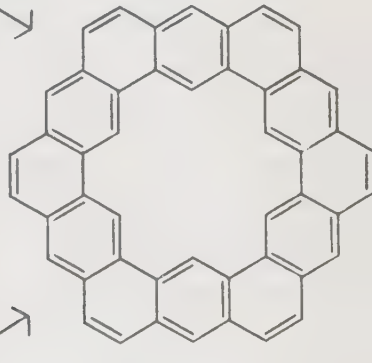
Die vorliegende Arbeit ist Teil eines grösseren Projektes, das den Aufbau einer neuen Klasse kondensierter Ringsysteme, der "Coronaphene" {1}, zum Ziele hat. Im kleineren Rahmen dieser Untersuchung wurde die Synthese des immer noch unbekannten [12]Coronaphens auf folgenden zwei Wegen vorangetrieben:



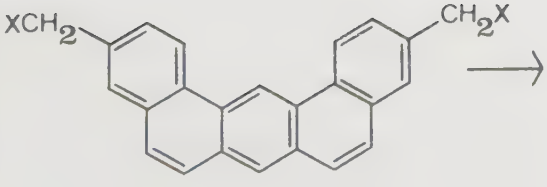
I



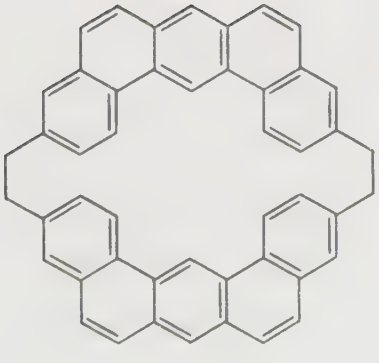
II



III



IV



V

Kapitel B soll die Problematik aromatischen Verhaltens aufzeigen und die Gesichtspunkte klären, unter denen die Synthese des [12]Coronaphens in Angriff genommen wurde. Die übrigen Kapitel enthalten die Resultate eigener synthetischer Untersuchungen.

Der Weg über IV → V → III, beschrieben in Kapitel E, erfordert grossen Material- und Zeitaufwand, da zuerst eine brauchbare Synthese für 3,11-disubstituiertes Dibenz(aj)-anthracen ausgearbeitet werden musste. Bei den Bemühungen um die Synthese von [12]Coronaphen (III) wurde daher das Hauptgewicht auf die Variante I → II → III gelegt. So behandelt Kapitel C die Synthese der bisher unbekannten [2.2. ...]Metacyclophane, insbesondere von [2.2.2.2.2.2]-Metacyclophan (II). Kapitel D beleuchtet die bei der Ueberführung von II in III auftretenden Schwierigkeiten und beschreibt, ausgehend von II, die Darstellung von [2.2.2.2.2.2]-Metacyclophan-all-trans-hexaen.

Die photochemische Phenanthrensynthese {2}, übertragen auf dieses Hexaen, soll schliesslich zu [12]Coronaphen führen. Die Ausarbeitung dieser letzten Stufe ist, zusammen mit anderen Syntheseweġen, Gegenstand einer weiteren Dissertation geworden {3}.

B. KONJUGATION IN MAKROZYKLISCHEN BINDUNGSSYSTEMEN

1. Hückels 4n+2 - Regel

Hückel entwickelte eine einfache LCAO-Rechnung (Linear Combination of Atomic Orbitals) für π-Elektronensysteme ungesättigter organischer Verbindungen {4}. Angewandt auf zyklische Polyene gestattete seine Methode unter anderem die Voraussage, dass 4n+2 π-Elektronen (n = 0,1,2...) ein a b g e s c h l o s s e n e s S y s t e m bilden, d.h. ein System von Molekülorbitalen, dessen bindende MO's je durch zwei π-Elektronen besetzt, dessen antibindende MO's aber alle unbesetzt sind. Die Elektronen innerhalb eines derartigen Systems sind vollständig delokalisiert und bewirken den aromatischen Charakter solcher Molekeln.

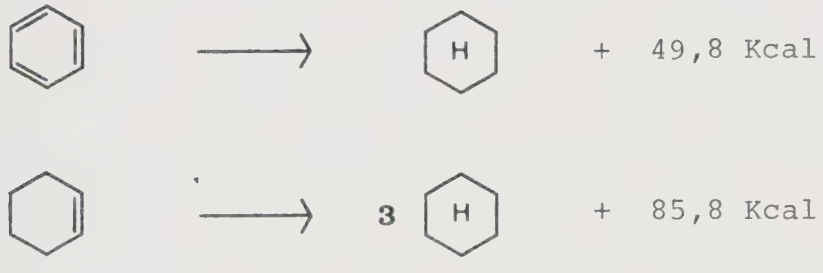
Mit dieser Theorie war die Hypothese von Armit & Robinson {5}, nach der die Anwesenheit eines π-Elektronen-Sextetts aromatischen Charakter bedingt, erweitert und auf eine solidere, wellenmechanische Basis gestellt. Obwohl seit Hückel genauere (und damit mathematisch aufwendigere) Methoden zur Berechnung von Molekülorbitalen entwickelt wurden {6}, hat die Hückel'sche Theorie - zumindest den qualitativen Aussagen nach - bis heute ihre volle Bedeutung behalten und war Anstoss zur Synthese einer Vielzahl von Molekeln, die die Gültigkeit dieser so einfachen Regel in eindrücklicher Weise demonstrieren.

2. Nachweis der Konjugation in aromatischen Systemen

Es kann nicht Zweck dieses Abschnittes sein, einen Ueberblick über die ungeheure Vielfalt benzoider und nichtbenzoider Aromaten zu vermitteln, deren Synthese in neuerer Zeit, hauptsächlich im Anschluss an die Hückel'sche Regel, verwirklicht werden konnte. Für zusammenfassende Darstellungen muss auf die Literatur verwiesen werden {7}. Im folgenden sollen anhand einiger B e i s p i e l e die M e t h o d e n demonstriert werden, die sich zum Nachweis der Konjugation besonders eignen.

a. Konjugationsenergie

Konjugation versetzt die Molekel in einen tieferen Energiezustand; umgekehrt tritt Konjugation nur auf, wenn dadurch Energie gewonnen werden kann. In einigen Fällen gelingt es, die Konjugationsenergie direkt zu messen, etwa durch Messung der H y d r i e r u n g s w ä r m e n :

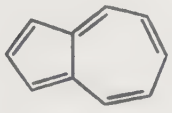


Daraus berechnet sich für Benzol eine Konjugationsenergie von 36,0 Kcal/Mol.

Auch aus der leicht messbaren V e r b r e n n u n g s w ä r m e lässt sich die Konjugationsenergie ermitteln, da sich die Verbrennungswärme einer Molekel annähernd additiv aus Inkrementen für die einzelnen Bindungen berechnen lässt {8}. Die Differenz zwischen berechneter und gemessener Verbrennungswärme ergibt die Konjugationsenergie. Auf diese Weise findet man für Benzol, Azulen und das nichtaromatische

Cyclooctatetraen folgende Werte in Kcal/Mol (Tabelle vgl. {9}):

36

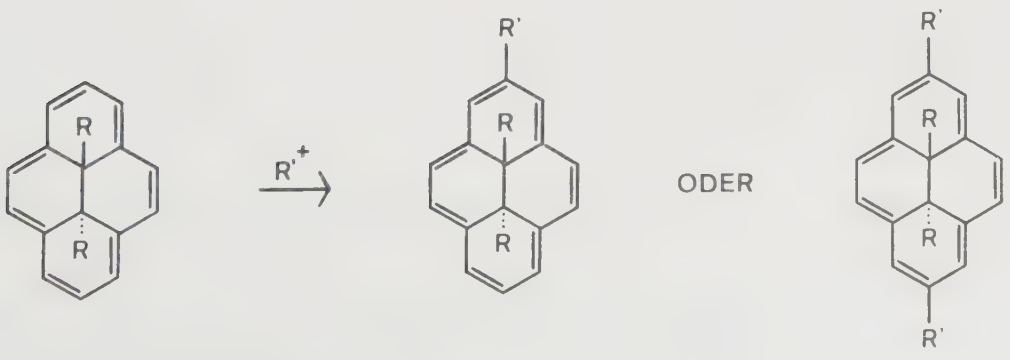


33

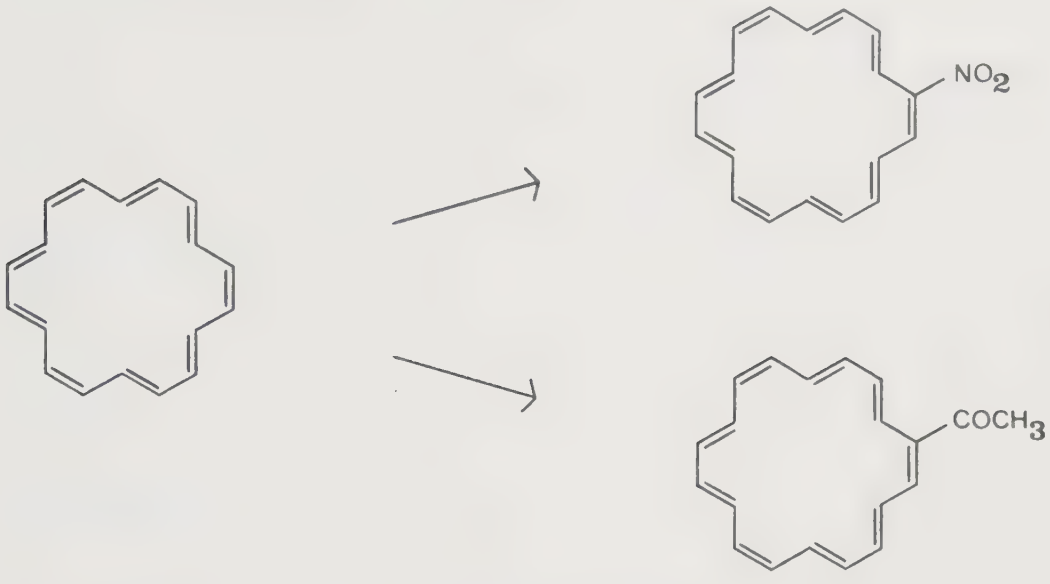
4

b. Substitutionsreaktionen

Die Bereitschaft zyklischer, konjugierter Systeme, von elektrophilen Agentien substituiert zu werden, beschränkt sich keineswegs auf die Gruppe benzoider Aromaten. Ob der positiv geladene Uebergangszustand mit 4n π-Elektronen unter Rückbildung des 4n+2 π-Elektronensystems ein Proton abspaltet (Substitution) oder sein 4n π-Elektronensystem beibehält und mit einer nukleophilen Partikel reagiert (Addition), ist unter anderem eine Frage der Differenz des Energiegehaltes zwischen dem letztenendes sich bildenden 4n+2 und dem 4n π-Elektronensystem. Obwohl nach Hückel diese Differenz mit wachsendem n abnimmt, kennt man heute Beispiele von Systemen mit n=3 und gar n=4, die gegenüber der Addition noch eindeutig die elektrophile Substitution bevorzugen. So lassen sich 10b,10c-Dialkyl-10b,10c-dihydropyrene, Derivate des [14]Annulens, ohne weiteres Deuterieren, Bromieren, Acylieren, Formylieren, Nitrieren usw., und zwar beobachtet man Substitution in 2-Stellung bzw. Disubstitution in 2,7-Stellung {10}:



[18]Annulen geht unter schonenden Bedingungen Acetylierung und Nitrierung ein {11}:



c. pK - Werte

Liegen aromatische Ionen vor, so stellt die Bestimmung ihrer pK-Werte, d.h. die Ermittlung ihrer Stabilität gegenüber Protonen bzw. Hydroxylionen in wässriger Lösung, eine bequeme Methode dar zur Prüfung der Frage, ob Konjugation das betreffende Ion zu stabilisieren vermag oder nicht. Bei K a t i o n e n wird als Kriterium der pK_{R^+} - Wert benützt:

$$R^+ + H_2O \rightleftarrows ROH + H^+ , \quad pK_{R^+} = pH + {}^{10}\log \frac{[R^+]}{[ROH]} .$$

$[R^+] = [ROH] \rightarrow pK_{R^+} = pH$, d.h. pK_{R^+} kann auf dieselbe Art wie jede andere Dissoziationskonstante bestimmt werden. Dieser Definition von pK_{R^+} zufolge gilt die Relation

pK_{R^+} gross $\leftrightarrow$ Kation stabil.

Wie der Tabelle 1 zu entnehmen ist, sind Kationen, die die Hückel'sche Bedingung erfüllen (+), wesentlich stabiler als

solche, deren Ladung lediglich auf dem Weg normaler Resonanz delokalisiert werden kann (-):

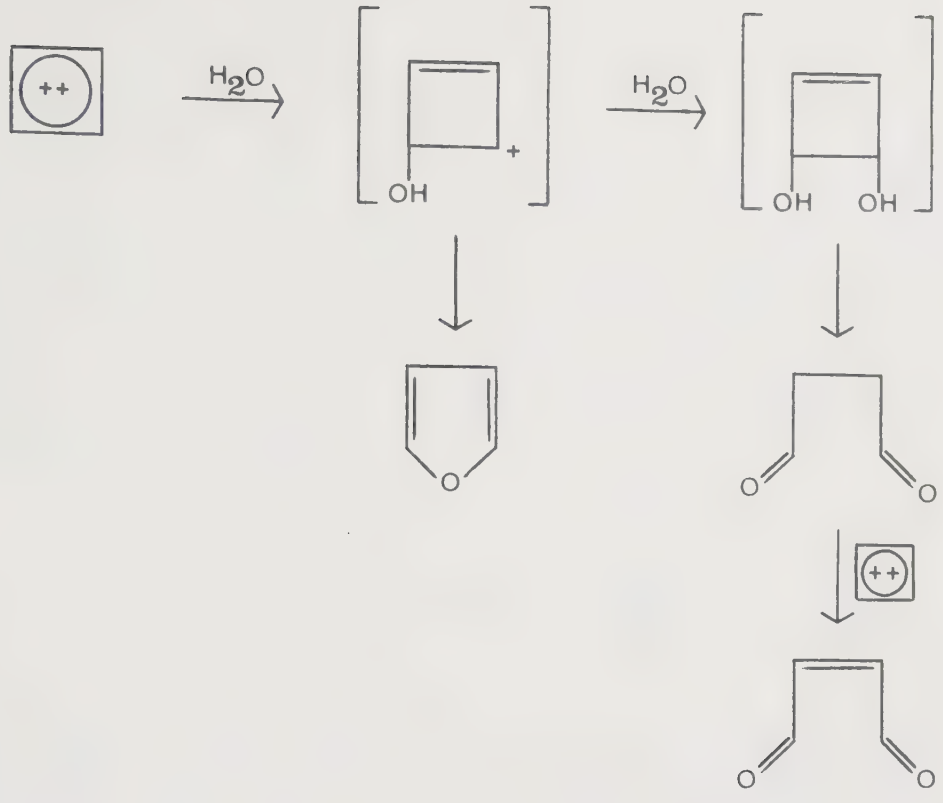
Kation	Hückel	pK_{R+}	Literatur
Triphenylcyclopropenyl	+	2,8	{12}
Tri-n-propylcyclo-propenyl	+	7,2	{13}
Triphenylmethyl	-	-6,6	{14}
Tropylium	+	4,7	{15}
Pentaphenylcyclo-pentadienyl	-	-16	{16}

Das Tetraphenylcyclobutadienyl-Dikation {17} ist ein Beispiel dafür, dass die Hückel'sche Konjugationsenergie sogar zwei benachbarte Ladungen zu stabilisieren vermag. Zwar lassen sich die pK_R-Werte für die beiden Gleichgewichte

pK_{R++}: $R^{++} + H_2O \rightleftarrows ROH^+ + H^+$ und

pK_{R+} : $ROH^+ + H_2O \rightleftarrows R(OH)_2 + H^+$

nicht bestimmen, da sich die am Gleichgewicht beteiligten Molekeln ROH^+ und $R(OH)_2$ irreversibel mit Wasser umsetzen. Doch beweisen die aus diesen Reaktionen isolierbaren Folgeprodukte (Tetraphenylfuran, cis-Dibenzoylstilben und Didesyl), dass ursprünglich zwei im Vierring lokalisierte Ladungen vorhanden waren:



Bei aromatischen A n i o n e n kann der pK_A-Wert als Kriterium dienen:

$$R^- + H^+ \rightleftarrows RH\,, \quad pK_A = pH + {}^{10}\log \frac{[RH]}{[R^-]}\,.$$

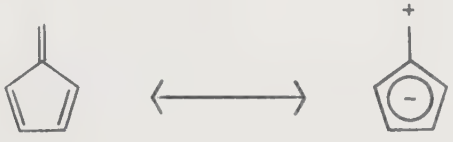
$[RH] = [R^-] \rightarrow pK_A = pH$. Hier gilt

pK_A klein $\leftrightarrow$ Anion stabil.

So findet man für das bekannte Cyclopentadienyl-Anion ein pK_A von 16, während vergleichsweise für das Diphenylmethyl-Anion ein pK_A von 35 gemessen wurde {18}. Cyclooctatetraenyl-Dianion {19} und Cyclononatetraenyl-Anion {20} belegen die Tatsache, dass die Hückel'sche Konjugationsenergie Anionen und sogar Dianionen zu stabilisieren vermag.

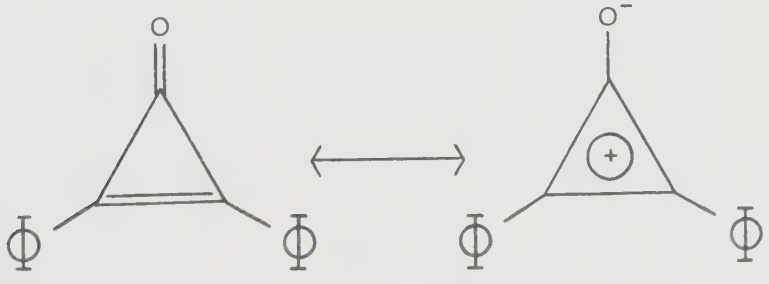
d. Dipolmomente

Manchmal legen Messungen von Dipolmomenten nahe, dass eine polare Grenzstruktur weit mehr als es den Symmetrieeigenschaften der Molekel entspräche an der Bildung des Resonanzhybrids beteiligt sein muss. So wird das Dipolmoment des Fulvens von 1,2 D {21} als Indiz für eine erhöhte Beteiligung der polaren Grenzstruktur mit 6 π-Elektronen im Ring gewertet.



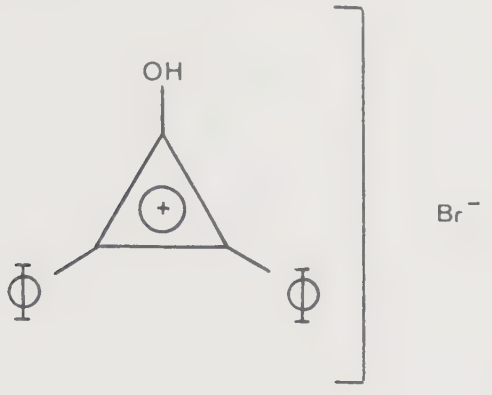
Analoges ist bei Heptafulven zu beobachten: hier geht jedoch der Ring durch A b g a b e eines Elektrons in ein 6π-Elektronensystem über. Dies führt wiederum zu einer stärkeren Beteiligung der polaren Form und damit zu einer Erhöhung des Dipolmomentes auf 3,0 D {22}.

Besonders auffallend sind die Verhältnisse beim Diphenylcyclopropenon. Sein Dipolmoment liegt mit 5,08 D {23} weit über demjenigen des Benzophenons (2,97 D), und der Beitrag der polaren



Struktur zum Resonanzhybrid ist sehr ausgeprägt. Das geht besonders aus der Tatsache hervor, dass die Verbindung ein

stabiles, kristallines Hydrobromid bildet {23}:

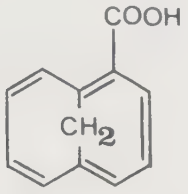


e. Röntgenstrukturanalyse

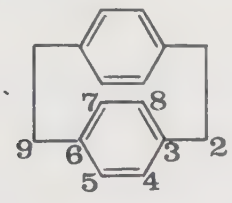
In der Röntgenstrukturanalyse besitzen wir eine direkte Methode zur Ermittlung der Molekülstereometrie, insbesondere auch zur Messung von Bindungslängen. Die charakteristische C—C - Bindungslänge in aromatischen Systemen von ca. 1,40 Å (Benzol 1,397 Å, Aethylen 1,33 Å, Aethan 1,54 Å {24}) lässt sich daher an der in Frage stehenden Verbindung nachprüfen. Es hat sich gezeigt, dass dieser ideale Wert von 1,40 Å keineswegs genau eingehalten werden muss. Im zweifellos aromatischen Naphthalin z.B. schwanken die Bindungslängen zwischen 1,36 und 1,42 Å, ohne dass von einem alternierenden System von Einfach- und Doppelbindungen gesprochen werden kann.

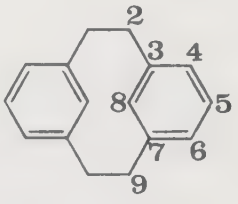
Die makrozyklische Konjugation im 1,6-Methano-cyclodekapentaen {25}, einem Derivat des [10]Annulens, konnte überzeugend mit der Röntgenstrukturanalyse des höher schmelzenden 2-Carboxy-Derivates bewiesen werden {26} (der Grundkörper schmilzt bei 29°). Die C—C -Bindungslängen im Annulen-Perimeter schwanken hier zwischen 1,38 und 1,42 Å, womit eine Struktur mit lokalisierten Doppelbindungen zum vornherein ausgeschlossen werden kann. Die geringe Alternation der Bindungslängen wird hier indirekt durch die Bayerspannung verursacht; die CH_2-Brücke spreizt den Ring von innen her, und der sich da-

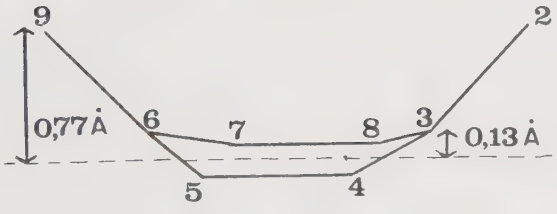
raus ergebenden Winkeldeformation weicht die Molekel teils durch geringe Veränderung der Bindungslängen, teils durch Abweichung von der idealen, ebenen Struktur aus.

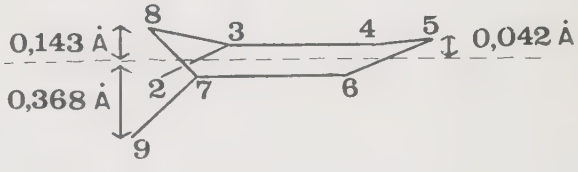


Röntgenstrukturanalysen erzwangen eine Korrektur der Vorstellung, ein aromatisches System müsse eben gebaut sein. Durch Kristallstrukturanalyse der gespannten Ringsysteme von [2.2]Paracyclophan {27}und von [2.2]Metacyclophan {28} konnte eine erhebliche Deformation der Benzolringe in Richtung auf eine wannenförmige Konstellation hin nachgewiesen werden.







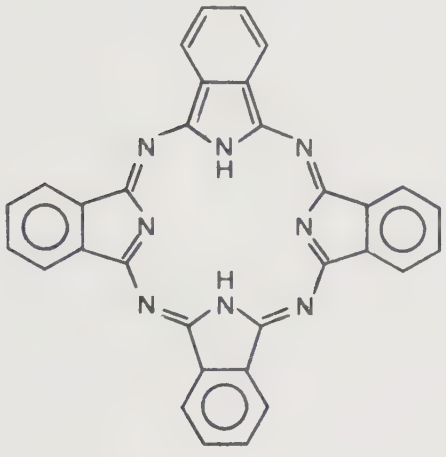


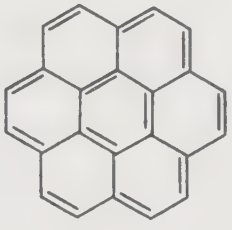
f. Magnetische Eigenschaften

Suszeptibilitätsmessungen:

Die ausgeprägte Beweglichkeit der π-Elektronen in aromatischen Systemen verursacht eine starke Erhöhung der diamagnetischen Suszeptibilität. Azulen und Tropolen zeigen stark erhöhten Diamagnetismus, während dieser beim nichtaromatischen Cyclooctatetraen gegenüber seinem offenkettigen Homologen vermindert ist {29}. Da naturgemäss der Betrag der diamagnetischen Suszeptibilität senkrecht zur Konjugationsebene der Molekel ein Maximum erreichen muss, ist eine

starke magnetische Anisotropie zu fordern. In manchen Fällen, so im Phthalocyanin {30} und im Coronen {31}, konnte diese Hypothese direkt durch Suszeptibilitätsmessungen entlang den Hauptachsen von Einkristallen bestätigt werden.



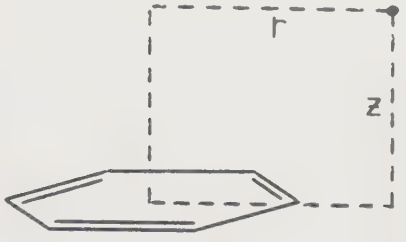


Bei den beiden gewählten Beispielen erreicht die diamagnetische Suszeptibilität senkrecht zur Konjugationsebene Werte, deren Betrag kaum allein durch benzoide Konjugation erklärt werden kann. Es scheint, dass in beiden Fällen makrozyklische Konjugation an der Bildung des Resonanzhybrids beteiligt ist.

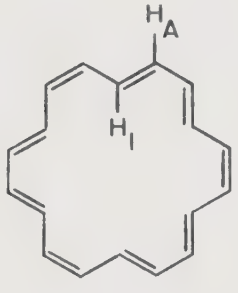
Protonenresonanzspektren:

Infolge der magnetischen Anisotropie aromatischer Konjugationssysteme ändert sich die Resonanzfrequenz von Protonen in charakteristischer Weise, wenn diese im Bereich eines solchen aromatischen Systems gebunden sind. Je nach der relativen Lage des Protons zu diesem System wird durch den induzierten Ringstrom das angelegte Feld an dieser Stelle verstärkt oder abgeschwächt, sodass die Protonen bei höherer bzw. niedrigerer Frequenz absorbieren (bei konstant gehaltener Frequenz erscheinen die Signale bei tieferem bzw. höherem Feld). Für Benzol existieren Tabellen {32}, die Inkremente für die chemische Verschiebung von Protonen als

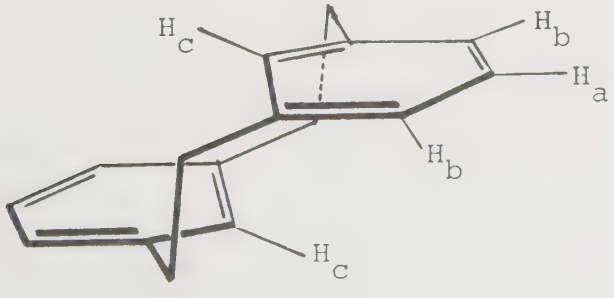
Funktion der Abstände z und r vom Benzolkernmittelpunkt enthalten.



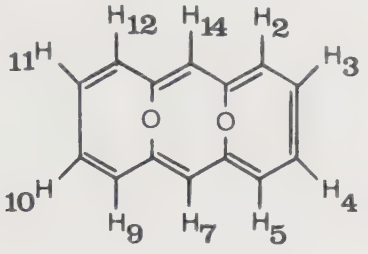
Qualitativ lässt sich für alle konjugierten Ringsysteme feststellen, dass für z = 0 (Protonen in der Ringebene) a u s s e r h a l b des Ringes eine Verschiebung der Absorption nach tieferem Feld ("deshielding"), i n n e r h a l b des Ringes nach höherem Feld ("shielding") auftritt. Das NMR.-Spektrum des [18]Annulens {33} illustriert diesen Sachverhalt, indem seine äusseren (H_a-) Protonen bei tiefem Feld (δ = 8,9 ppm), seine inneren (H_i-) Protonen dagegen bei sehr hohem Feld (δ = -1,8 ppm) erscheinen.



Protonen "über" der Ringebene (z > r) erleiden shielding. Das H_c-Proton des [2.2]Metacyclophans (vgl. Kapitel C) liegt wegen der treppenförmigen Konformation dieser Molekel über dem benachbarten Benzolring und absorbiert infolgedessen bei hohem Feld (δ = 4,25 ppm), während die H_a- und H_b -Protonen in der für aromatische Protonen normalen Region erscheinen (δ = 7,26 und 7,03 ppm).



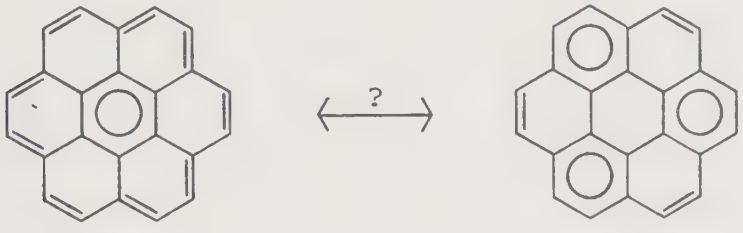
Die Aromatizität des 1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulens {34} (syn-Form) geht ebenfalls aus seinem NMR.-Spektrum hervor.



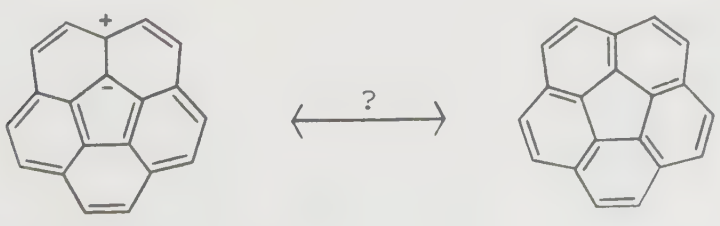
Für die Protonen H_2 - H_5 und H_9 - H_{12} treten identische NMR.-Parameter auf, d.h. man registriert nur e i n AA'BB'-Spektrum. Eine olefinische Struktur mit fixierten Doppelbindungen ist damit zum vornherein ausgeschlossen. Ausserdem absorbieren die Protonen bei tiefem Feld (H_2 = 7,75, H_3 = 7,60 und H_7 = 7,94; δ in ppm), was die makrozyklische Konjugation in diesem Bindungssystem sicherstellt.

3. Konkurrenz zwischen benzoider und nichtbenzoider Konjugation

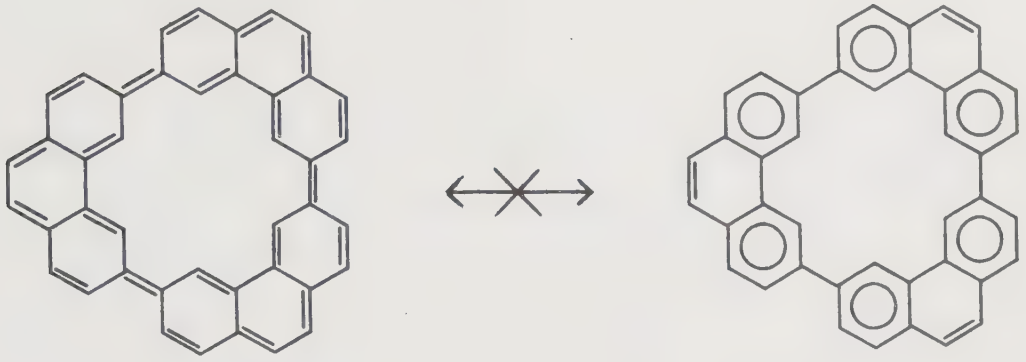
Nur wenige Arbeiten sind bisher der Frage gewidmet worden, inwiefern sich die nichtbenzoide gegenüber der benzoiden Konjugation zu behaupten vermag. Das magnetische Verhalten der Phthalocyaninmolekel legt, wie schon unter 2.f. bemerkt, den Schluss nahe, dass Konjugation nach Art des [18]- oder [22]Annulens über mindestens eine benzoide Konjugation dominiert. Aus denselben Gründen kann beim Coronen (vgl. 2.f.) eine Beteiligung der Extremformel mit konzentrischem Benzol- und [18]Annulensystem postuliert werden. Protonenresonanzmessungen (δ = 8,68 ppm {35}) weisen in dieselbe Richtung;



für eine normale, benzoide Konjugation liegt der Wert zu tief. Aehnliches gilt für das kürzlich dargestellte Dibenzo(ghi,mno)fluoranthen ("Corannulen") {36}, dessen Protonen bei δ = 7,81 ppm absorbieren. Hier sind weitere Untersuchungen im Gange, die ermitteln sollen, ob die polare Extremformel (beide konzentrischen Systeme erfüllen auch hier die 4n+2 Regel) an der Struktur beteiligt ist.

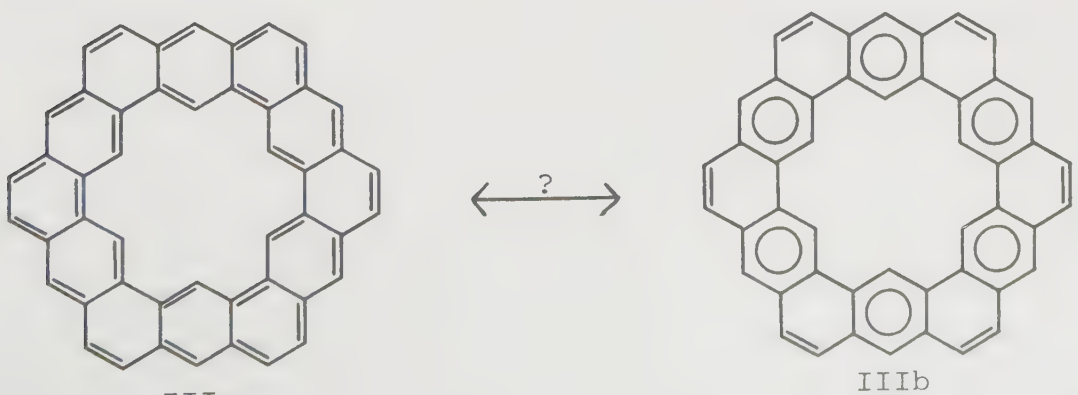


Leicht zu entscheiden war die Frage im Falle des [0.0.0](3,6) Phenanthrenophans {37} mit Hilfe der NMR.-Spektroskopie.



Eine Beteiligung der annulenartigen Struktur müsste nach Abschnitt 2.f. einen ausgeprägten Shielding-Effekt auf die sechs inneren Protonen ausüben. Da im Gegenteil - hervorgerufen durch die Häufung benzoider Konjugationen - beträchtliche Entschirmung beobachtet wird (die inneren Protonen absorbieren bei $\delta = 9{,}83$) kann eine Beteiligung der annulenartigen Grenzformel mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

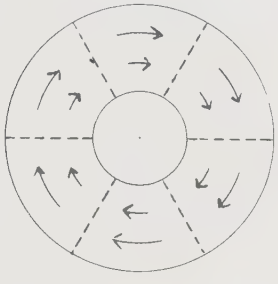
Die Aussichten für makrozyklische Konjugation sind im [12]Coronaphen (III) vermutlich besser. Verglichen mit [0.0.0](3,6) Phenanthrenophan garantiert hier die spezielle Anordnung ausschliesslich sp^2-hybridisierter C-Atome den ebenen Bau der Molekel (die inneren H-Atome stören sich wie im [18]Annulen nur wenig). Ausserdem konkurrieren hier z w e i Annulensysteme mit der Konjugation von sechs Benzolringen.



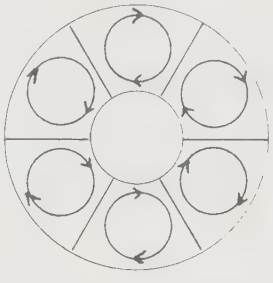
IIIa IIIb

Ege und Fischer berechneten die Molekel nach der Pople'schen SCF-Methode {38}. Die Autoren glauben, aufgrund ihrer Resultate eine makrozyklische Konjugation im [12]Coronaphen ausschliessen zu dürfen:

"Die ... berechneten Bindungslängen entlang des inneren und äusseren makrozyklischen Systems zeigen etwa dieselben Schwankungen wie sie beim [18]Annulen gemessen wurden. Die Querverbindungen vom inneren zum äusseren "Annulen" sind mit 1,42 Å aber zu kurz, sodass nicht von zwei nur schwach aneinander gekoppelten Annulenen (sc. im Sinne von IIIa) gesprochen werden kann ... ist nicht damit zu rechnen, dass im inneren und äusseren "Annulen" in gleicher Richtung fliessende Ringströme induziert werden (vgl. Abb.)."



schwache Kopplung

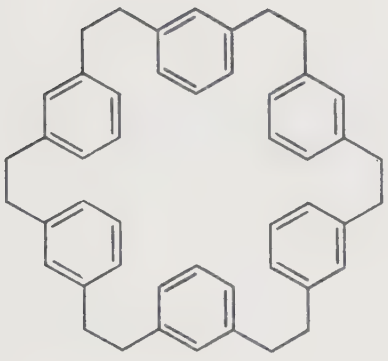


starke Kopplung

Diese Frage dürfte, sobald die Verbindung synthetisiert sein wird, ebenso leicht wie im Falle des [0.0.0](3,6) Phenanthrenophans mit Hilfe eines Kernresonanzexperiments ihre Antwort finden.

C. [2.2. ...]METACYCLOPHANE

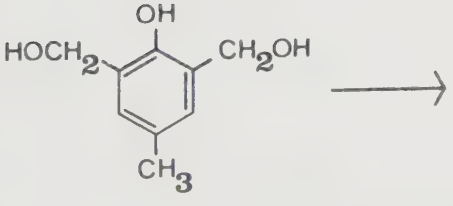
1. Einleitung



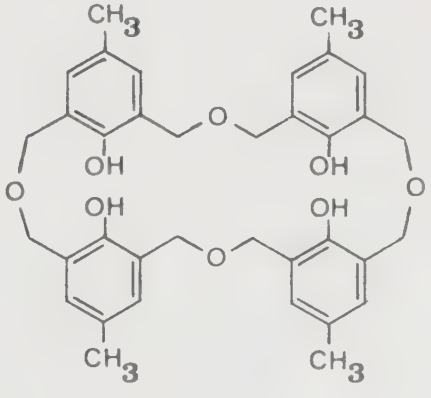
[2.2.2.2.2.2]Metacyclophan
II, n=6

Im Hinblick auf das eigentliche Ziel dieser Arbeit - die Synthese des [12]Coronaphens (III) - galt es zunächst, [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan (II, n=6) durch Synthese zugänglich zu machen. Die Chemie der meta-verbrückten Verbindungen ist schon ziemlich ausgiebig erforscht worden (Uebersicht siehe {39}); besonders dem Grundkörper der Reihe der [2.2. ...]Metacyclophane, dem seit 1899 bekannten [2.2]Metacyclophan (II, n=2) {40}, wurde sowohl in synthetischer als auch in analytischer Hinsicht grosse Aufmerksamkeit geschenkt {41-47}.

Demgegenüber existiert nur e i n verbürgtes Beispiel eines "höheren", d.h. m é h r als zwei aromatische Kerne enthaltenden Metacyclophans. Durch Schmelzkondensation des p-Kresoldialkohols VI entstand in 2% Ausbeute die Verbindung VII {48}:

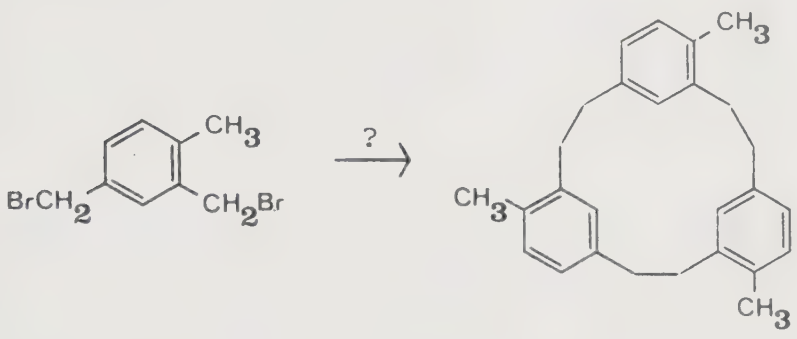


VI



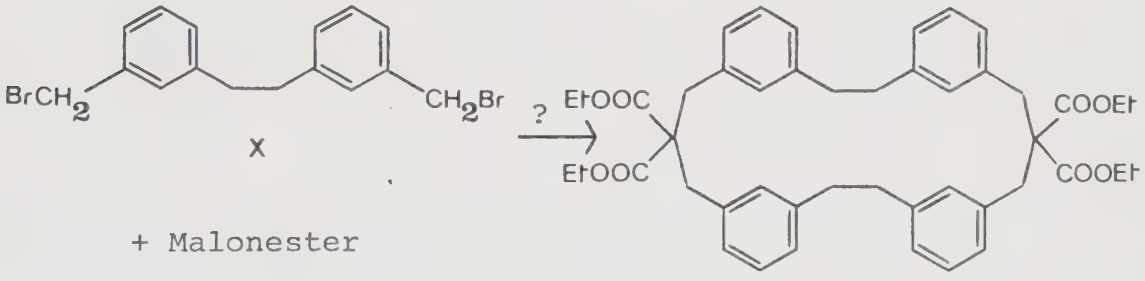
VII

Uebersicht {39} gibt ausserdem drei Beispiele höherer Metacyclophane, jedoch als unpublizierte Resultate eigener Arbeiten. 2'4'-Dibrom-1,2,4-trimethylbenzol (VIII) soll durch Wurtzreaktion in das [2.2.2]Metacyclophan-Derivat IX übergehen {49}:



VIII IX

Ferner soll sich bei der Reaktion von 3,3'-Di-brommethyl-bibenzyl (X) mit Malonester das [3.3.2.2]Metacyclophan-Derivat XI gebildet haben {50}:

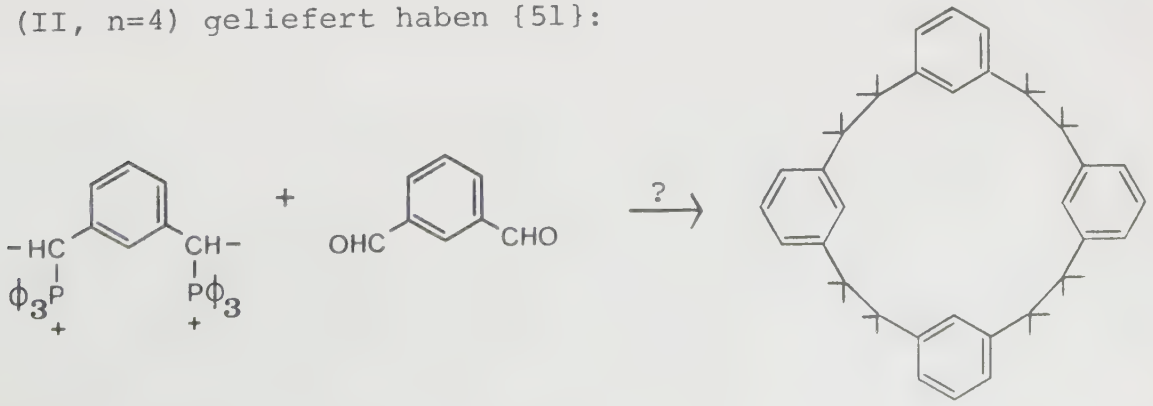


X

+ Malonester

XI

Schliesslich soll die Wittig-Reaktion zwischen dem Di-phosphoniumylid XII und Isophthalaldehyd [2.2.2.2]Metacyclophan (II, n=4) geliefert haben {51}:

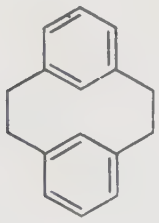


XII

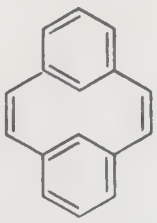
II n=4

Bei den drei letztgenannten Beispielen fehlen sowohl Arbeitsvorschriften als auch physikalische Daten der angeblich erhaltenen Verbindungen. Ausserdem ist es fraglich, ob beim letzten Beispiel (XII $\xrightarrow{?}$ II, n=4) nicht ein Druckfehler vorliegt, da bei dieser Wittig-Reaktion das [2.2.2.2]Metacyclophan - t e t r a e n entstehen müsste. Eine schriftliche Anfrage beim Autor von {51} zur Klärung dieses Umstandes blieb unbeantwortet.

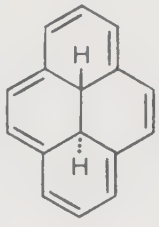
Bei der ersten Darstellung von [2.2]Metacyclophan (II, n=2) {40} wurde als Nebenprodukt ein Kohlenwasserstoff der Summenformel $C_{16}H_{12}$ und dem Molekulargewicht 204 isoliert, der in glatter Reaktion zwei Mol Brom addierte. Ihm wurde die Struktur eines [2.2]Metacyclophan-1,9-diens (XIII) zugeschrieben. Es ist noch heute nicht abgeklärt, ob diese Hypothese den Tatsachen



II
n=2



XIII

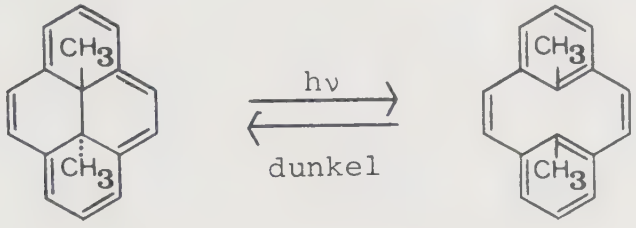


XIV

entspricht, denn spätere Versuche, diese Verbindung aus ähnlichen Ansätzen zu isolieren, schlugen fehl {41}. Von [2.2]Metacyclophan (II, n=2) ausgehende Synthesen des Diens XIII scheiterten an der Reaktionsträgheit der α-Stellungen dieser Verbindung {43}{47}. Vermutlich wurde auch mit der oben erwähnten Kondensation nach Wittig (XII $\xrightarrow{?}$ II, n=4) die Absicht verfolgt, den Aufbau des ungesättigten Metacyclophans XIII zu wiederholen.

Man neigt heute eher zur Ansicht, dass dem fraglichen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ nicht die Struktur XIII zugeordnet werden darf. Das seit kurzem bekannte 8,16-Dimethyl-[2.2]metacyclophan-1,9-dien (XVI) entsteht nämlich durch photochemische Ringöffnung aus seinem Valenztautomeren, dem trans-10b,10c-Dimethyl-10b,10c-

dihydropyren (XI). In der Dunkelheit bildet sich aber mit einer Halbwertszeit von zwei Stunden (50 °C) unter Ringschluss das Dihydropyrenderivat XV wieder zurück {52}.



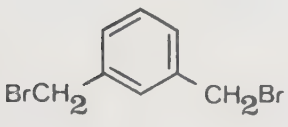
XV XVI

Ein analoges Verhalten wäre für das Ringsystem XIII zu erwarten, d.h. es müsste eher als Valenztautomeres 10b,10c-Dihydropyren (XIV) vorliegen. Das Dihydropyren XIV gilt seinerseits als äusserst zersetzliche Verbindung; ihre Existenzfähigkeit ist fraglich {53}.

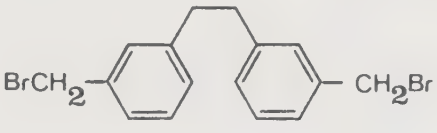
Indem wir den im folgenden Abschnitt behandelten Syntheseweg einschlugen, hofften wir, bei der für unsere Zwecke ohnehin erforderlichen exakten Auftrennung des Reaktionsgemisches auf den fraglichen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ zu stossen und seine Struktur aufklären zu können. Während der ganzen Arbeiten war jedoch selbst massenspektrometrisch keine Verbindung vom entsprechenden Molekulargewicht auffindbar.

2. Synthesen

Da Wurtz-Reaktionen mit Benzylhalogeniden schon oft erfolgreich für Ringschlüsse eingesetzt werden konnten (Uebersicht siehe {54}) und zudem zur Darstellung von [2.2]Metacyclophanen stets dieser Reaktionstyp herangezogen worden war {40-47}, entschlossen wir uns, die Synthese der unbekannten h ö h e r e n Metacyclophane ebenfalls auf diesem Weg zu versuchen. Für den Ringschluss kamen α,α'-Dibrom-m-xylol (I) und 3,3'-Di-brommethylbibenzyl (X) in Betracht.



I



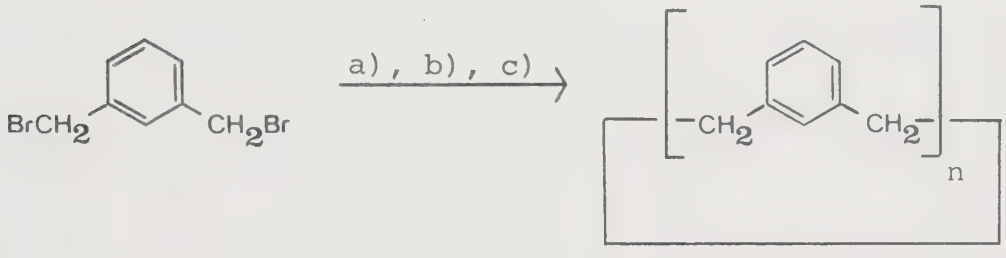
X

Während I sehr leicht zugänglich ist, muss X über eine 8-stufige Synthese aus 3-Chlor-toluol dargestellt werden {43}. Beim Ringschluss mit Verbindung X ist indes keine wesentlich höhere Ausbeute an [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan (II, n=6) zu erwarten, da X durch Wurtz-Reaktion mit 77-prozentiger Ausbeute in [2.2]Metacyclophan (II, n=2) übergeht {43}. Da es darum ging, in relativ kurzer Zeit grössere Mengen der höheren Metacyclophane herzustellen, entschieden wir uns für eine nähere Untersuchung der Wurtz-Reaktion mit α,α'-Dibrom-m-xylol (I).

Hier bestand die Chance der erstmaligen Darstellung einer lückenlosen Reihe homologer Metacyclophane, von der wertvolle Informationen zur Kenntnis der Konformation vielgliedriger Ringsysteme (Uebersicht siehe {55}) zu erhoffen war. Der Autor einer Arbeit über die Konformation von Cycloalkanen und anderen flexiblen Makrozyklen {56, p. 110} konstatiert:

"The introduction of one ortho- or para-linked benzene ring in the macrocyclic chain should prevent any good conformation, whereas a meta-linked benzene ring might replace three ring atoms without much difficulty ... Only a few metacyclophanes are known."

Für die Wurtz-Reaktion mit α,α'-Dibrom-m-xylol (I) erschienen zunächst folgende Varianten aussichtsreich:



I

II

n = 2, 3 ...

a) Natrium und katalytische Mengen Brombenzol in Aether {41}

b) Natrium und katalytische Mengen Tetraphenyläthylen in Tetrahydrofuran {42}

c) Phenyllithium in Benzol {44}

Alle drei Methoden waren zur Synthese von [2.2]Metacyclophan (II, n=2) herangezogen worden. Die Ausbeuten betrugen für a) 12%, für b) 25% und für c) 39%. Trotz der hohen Ausbeute an [2.2]Metacyclophan eignet sich Methode c) weniger zur Synthese höherer Metacyclophane, da Phenyllithium bekanntlich eine beträchtliche Neigung zur Phenylierung und Reduktion der α-Stellungen aufweist {1}, was im vorliegenden Fall zur Bildung eines unübersichtlichen Gemisches unerwünschter Nebenprodukte führen müsste.

Methode a) erfordert nur katalytische Mengen Brombenzol und ist daher der Variante mit Phenyllithium vorzuziehen. Die

massenspektrometrische Untersuchung eines solchen Rohproduktes bewies zwar die Anwesenheit der gesuchten höheren [2.2. ...]Metacyclophane (II, n>2), aber auch das Vorhandensein aller denkbaren offenkettigen, phenylierten Produkte (vgl. Tabelle 1):

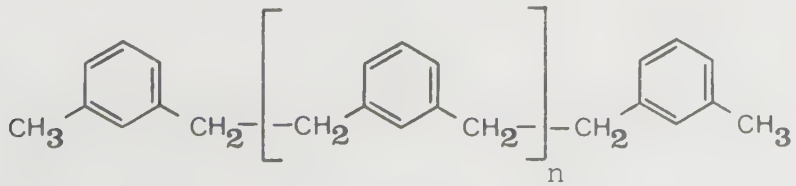
Tabelle 1.

Massenspektrum eines nach Methode a) gewonnenen Rohproduktes

m/e	Metacyclophan	offenkettiges Metaxylylen
208	[2.2]	
258		C_6H_5——CH_2——C_6H_4——CH_2——C_6H_5
312	[2.2.2]	
362		C_6H_5—(CH_2——C_6H_4——CH_2)$\overline{2}$—C_6H_5
416	[2.2.2.2]	
466		C_6H_5—(CH_2——C_6H_4——CH_2)$\overline{3}$—C_6H_5
520	[2.2.2.2.2]	
570		C_6H_5—(CH_2——C_6H_4——CH_2)$\overline{4}$—C_6H_5
612	dehydriertes 624?	
624	[2.2.2.2.2.2]	
674		C_6H_5—(CH_2——C_6H_4——CH_2)$\overline{5}$—C_6H_5
728	[2.2.2.2.2.2.2]	

Zur Isolierung von [2.2.2.2]Metacyclophan (II, n=4) aus diesem Gemisch musste man im Hochvakuum fraktioniert destillieren und die Destillate vor der Kristallisation säulenchromatographisch reinigen (vgl. Kapitel F).

Arbeitet man ohne Brombenzol, so wird die Geschwindigkeit der Wurtz-Reaktion so weit herabgesetzt, dass die sonst langsamer verlaufende Reduktion der Brommethylgruppe in den Vordergrund tritt. Aus einem solchen Ansatz konnten ausser [2.2]Metacyclophan nur offenkettige Verbindungen des Typus XVII (n=3 und 4) gewonnen werden (vgl. Kapitel F).



XVII

n = 0, 1 ...

Brombenzol kann bei Variante a) auch durch p-Bromanisol ersetzt werden. Dessen katalytische Aktivität ist etwas geringer; seine Verwendung erleichtert aber die chromatographische Abtrennung der durch Arylierung der α-Stellungen entstandenen offenkettigen Nebenprodukte. Diese weisen dann infolge Anwesenheit zweier Methoxylgruppen gegenüber den [2.2. ...]Metacyclophanen eine erhöhte Polarität auf. [2.2.2]Metacyclophan (II, n=3) kann aus einem solchen Ansatz ohne Schwierigkeiten durch Chromatographie an Alox isoliert werden. Das später eluierte [2.2.2.2]Metacyclophan ist vermutlich durch offenkettige Verbindungen verunreinigt und erfordert zur Reinigung drei Kristallisationen.

Das Arbeiten nach der Methode b) (Verwendung katalytischer Mengen Tetraphenyläthylen) erbrachte schliesslich den gewünschten Erfolg. Wir entwickelten ein säulenchromatographisches Verfahren, welches geeignet ist, alle Glieder der homologen [2.2. ...]Metacyclophanreihe (II, n=2 bis 6) unter verhältnismässig geringem experimentellem Aufwand und in annehmbaren Ausbeuten (vgl. Tabelle 2) zu isolieren. Sogar das 40-gliedrige Ringsystem [2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophan (II, n=8) lässt sich auf diese Weise, mit allerdings geringer Ausbeute, darstellen (vgl. Kapitel F).

Tabelle 2.

Zusammensetzung des Rohproduktes[1] der Wurtz-Reaktion nach der Methode b) und isolierte Mengen analysenreiner Metacyclophane

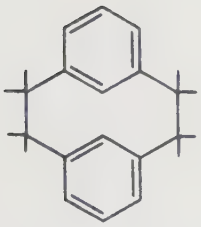
[2.2. ...]Metacyclophan	%-Gehalt des Rohproduktes	effektive Ausbeute an isolierter, analysenreiner Verbindung %
[2.2]	44	33,0
[2.2.2]	16	7,5
[2.2.2.2]	13	1,7
[2.2.2.2.2]	8	5,1
[2.2.2.2.2.2]	5,5	3,1
[2.2.2.2.2.2.2.2]	ca. 1	0,5

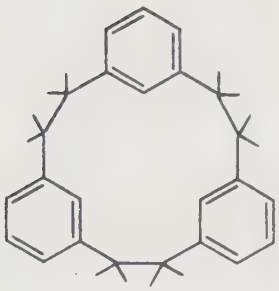
[1] Nach säulen- und dünnschicht-chromatographischer Analyse

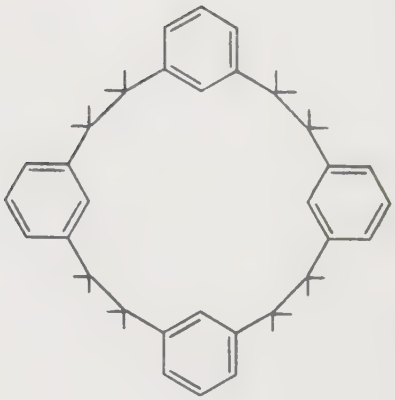
Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, sind die Verluste bei der Reindarstellung von [2.2.2]Metacyclophan mässig, bei [2.2.2.2]Metacyclophan aber gross. Während bei den anderen Metacyclophanen zur endgültigen Reinigung des säulenchromatographisch gewonnenen Materials eine bis zwei Kristallisationen genügen, muss [2.2.2]Metacyclophan durch fraktionierte Kristallisation vom begleitenden Tetraphenyläthylen befreit werden. Zur Isolierung von analytisch reinem [2.2.2.2]Metacyclophan musste eine Hochvakuumdestillation über ein Temperaturgefälle eingeschaltet werden (Abtrennung grösserer Mengen Tetraphenyläthan). Methode a) wird sich vermutlich zur Darstellung grösserer Mengen [2.2.2.2]Metacyclophan besser eignen.

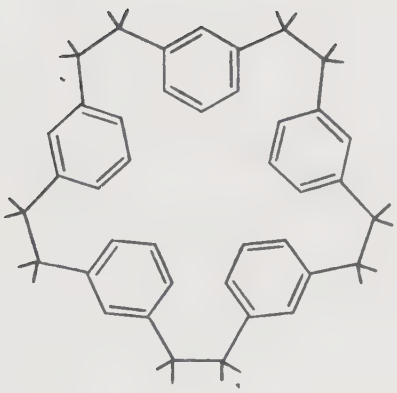
Trotz dieser experimentellen Schwierigkeiten wurde die Eignung von Tetraphenyläthylen als Katalysator bei zyklisierenden Wurtz-Reaktionen erneut unter Beweis gestellt. Es bilden sich ca. 90% Ringverbindungen neben höchstens 10% polymerem Material, gegenüber 50% bei den anderen Verfahren. Für das günstige Verhalten des modifizierten Verfahrens sind zwei Gründe anzuführen:

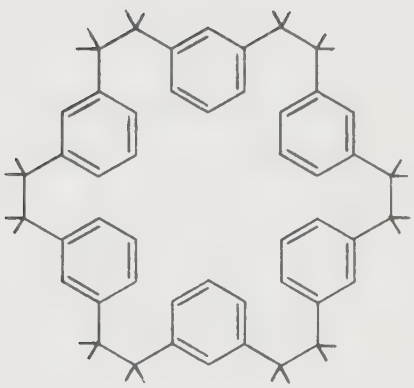
1. Tetraphenyläthylen wirkt rein katalytisch, Brombenzol hingegen erzwingt durch Arylierung der α-Stellung das Entstehen offenkettiger Polymerer.
2. Die katalytische Wirkung des Tetraphenyläthylens ermöglicht ein Arbeiten bei tiefer Temperatur (-80°, wodurch Nebenreaktionen (Reduktion) unterbunden werden) und gestattet ein Zutropfen der umzusetzenden Lösung, womit Verhältnisse wie beim Arbeiten in grosser Verdünnung geschaffen werden.

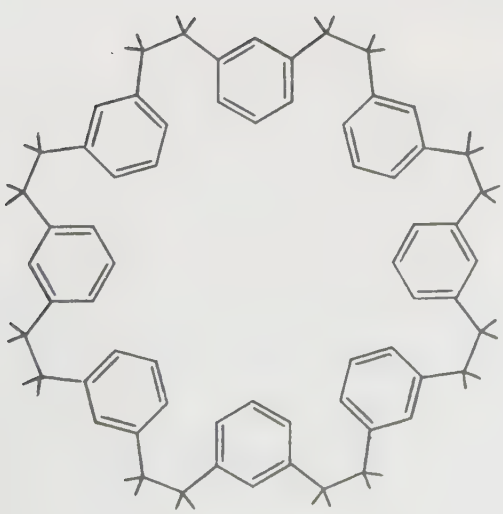












3. Physikalische Eigenschaften

a. Schmelzpunkte

In Figur 1 sind die Schmelzpunkte der [2.2. ...]Metacyclophane in Abhängigkeit von der Ringgrösse aufgetragen. Die offensichtlichen Gesetzmässigkeiten haben ohne Zweifel ihre Ursache im räumlichen Aufbau der neuen Ringsysteme. Die homologen Cycloalkane, welche als lückenlose Reihe mit 3 bis 30 C-Atomen vorliegen, wurden andernorts {56} schon ausführlich behandelt. Bei stereochemischen Betrachtungen in dieser Reihe waren die Schmelzpunkte eines der wesentlichsten Kriterien, da alle anderen leicht verfügbaren physikalischen Daten nur wenig von der Ringgrösse abhängen. Die gegenseitige Lage der Schmelzpunkte in einer homologen Reihe erlaubt oft Rückschlüsse auf die Konformation solcher vielgliedriger Ringsysteme. m-Substituierte Benzolringe können, wie auf Seite 23 bemerkt, praktisch spannungsfrei drei Ringkohlenstoffatome ersetzen. Es ist darum naheliegend, die in der Reihe der mittleren und grossen Cycloalkane und der zyklischen, dimeren Dioldicarbonate {56} mit Erfolg angewandte Betrachtungsweise auf die homologen [2.2. ...]Metacyclophane zu übertragen.

Die unten folgende Interpretation der aus Figur 1 ersichtlichen Gesetzmässigkeiten stützt sich auf wiederholt in der Literatur gemachte Voraussetzungen {56}:

Für den Schmelzprozess als Gleichgewichtsvorgang gilt

$$\Delta G = \Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0 \ ,$$

d.h. die Schmelztemperatur T_m ist gleich dem Quotienten gebildet aus der Schmelzwärme ΔH_m und der Entropiezunahme ΔS_m beim Schmelzvorgang:

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \ .$$

Unter der Annahme, dass ΔH_m in einer homologen Reihe konstant bleibt, darf aus der Aenderung der Schmelztemperatur T_m auf eine Aenderung der Schmelzentropie ΔS_m geschlossen werden. Diese setzt sich ihrerseits zusammen aus

1. der Entropiezunahme, die durch den Uebergang der Molekeln aus der Ordnung im Kristallgitter in den ungeordneten Zustand in der Schmelze verursacht wird ("positional entropy change"),
2. der Entropiezunahme, die eine Aenderung der molekularen Symmetrie beim Schmelzvorgang mit sich bringt ("orientational entropy change"),
3. der Entropiezunahme, die auftritt, wenn die Molekel in der Schmelze ausser der im Kristallgitter eingenommenen Konformation in z u s ä t z l i c h e n Konformationen vorliegen kann und sich somit in der Schmelze ein Gleichgewicht mehrerer Konformationen ausbildet ("conformational entropy change").

Hier dürfen die - innerhalb einer homologen Reihe vermutlich kleinen - Aenderungen der unter 1. und 2. genannten Beiträge vernachlässigt werden. Es ist somit statthaft, aufgrund der Abnahme der Schmelztemperatur einer Verbindung gegenüber einer derselben Reihe angehörenden Vergleichssubstanz auf eine Vergrösserung des "conformational entropy change" zu schliessen.

Aus Figur 1 sind folgende Tatsachen zu entnehmen:

1. In der Reihe mit n = 2, 4, 6 verschieben sich die Schmelzpunkte mit steigendem n nur wenig nach tieferen Temperaturen.
2. In der Reihe mit n = 3, 5, (7) liegen die Schmelzpunkte merklich tiefer und verschieben sich mit wachsendem n

stark nach tieferen Temperaturen.

3. Der Uebergang von n = 6 nach n = 8 ist von einem starken Rückgang der Schmelztemperatur begleitet.

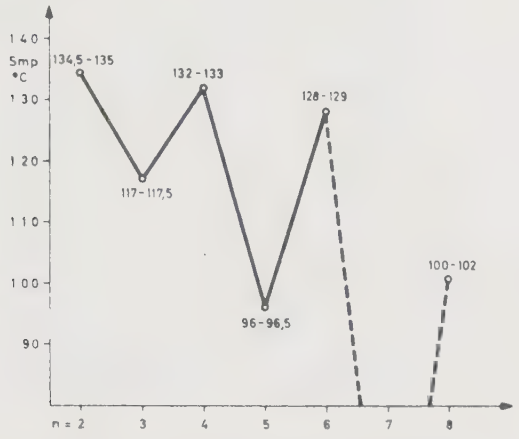


Fig. 1. *Schmelzpunkte der [2.2. ...] Metacyclophane in Abhängigkeit von der Ringgrösse*
n = Anzahl von *m*-Xylyleneinheiten

[2.2]Metacyclophan (n=2) liegt sowohl im Kristall {28} als auch in Lösung, selbst bei hoher Temperatur {46}, in derselben (starren) Konformation vor. Da sich die Schmelzpunkte in der Reihe mit n = 2, 4, 6 wenig ändern, ist mit einer nur geringen Zunahme des "conformational entropy change" zu rechnen, d.h. [2.2.2.2]Metacyclophan (n=4) und [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan (n=6) scheinen im Kristall u n d in der Schmelze die gleiche Konformation einzunehmen. Bekanntlich bevorzugen geradzahlige, nicht allzu grosse Cycloalkane Konformationen mit nur vier "Ecken", gebildet aus je zwei gauche-Bindungen, während den übrigen C—C - Bindungen die anti-Konformation zukommt. Beim [2.2.2.2]- und dem [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan dürfte es sich um dieselbe Konformation handeln, welche den entsprechenden C_{20}- und C_{30}-Cycloalkanen zugeschrieben werden.

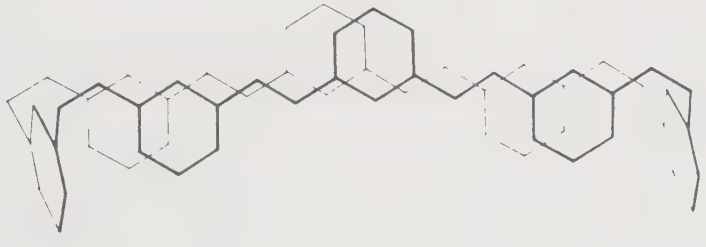
Modellbetrachtungen mit modifizierten Stuart-Briegleb-Kalotten {56} zeigen, dass ungeradzahlige Cycloalkane nie frei von

Pitzer-Spannungen sein können. Eine Uebertragung dieser Erkenntnis auf die ungeradzahligen [2.2. ...]Metacyclophane würde bedeuten, dass diese Ringsysteme in der Schmelze (und in Lösung) - wegen dem Vorliegen einer "Störstelle" - in vielen äquivalenten, in gleicher Weise gestörten Konformationen vorliegen. Der Schmelzvorgang wird also von einer Zunahme des "conformational entropy change" begleitet sein. Die tiefere Lage der Schmelzpunkte in der ungeradzahligen Reihe mit n = 3, 5, (7) gegenüber der geradzahligen findet damit ihre Erklärung. Da die Anzahl der äquivalenten Konformationen mit zunehmender Ringgrösse ansteigt, ist auch mit einer (tatsächlich zu beobachtenden) Abnahme der Schmelztemperatur mit wachsendem ungeradem n zu rechnen.

Beim C_{40}-Ring äussert sich wahrscheinlich bereits das noch nicht ganz geklärte Phänomen des "horror vacui" (vgl. dazu {57}). Eine in Figur 2 gezeichnete, wahrscheinliche Konformation des [2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophans (II, n=8) wird danach trachten, im Kristallgitter in eine kompaktere, den

Figur 2.

Eine wahrscheinliche Konformation von [2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophan



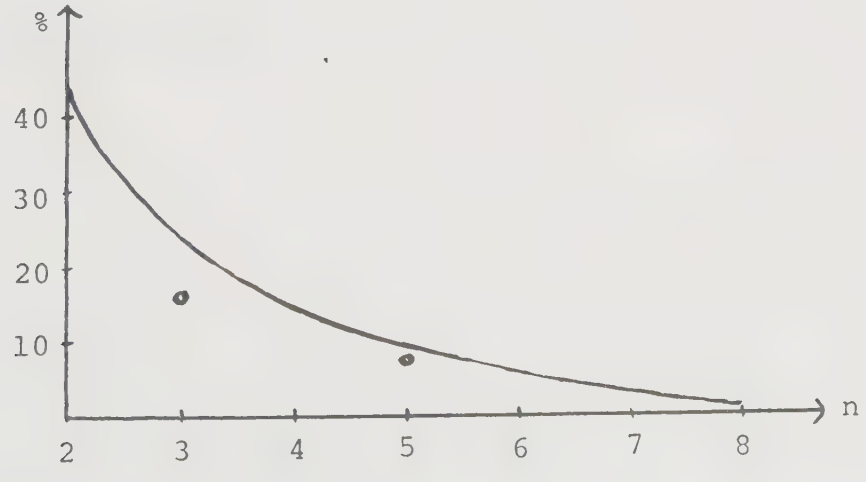
Raum besser ausnützende Konformation überzugehen, selbst wenn so zusätzliche Pitzer- und sogar Bayer-Spannungen in Kauf genommen werden müssen. Auch dies bedingt beim Schmelzen Konformationsänderungen und damit einen tieferen Schmelzpunkt. Das Vorliegen einer kompakten und etwas gespannten Konformation

des Oktameren im Kristall würde den nachgewiesenen Zerfall dieser Verbindung im Massenspektrographen (vgl. 3.d.: Massenspektren) als transannulare Reaktion verständlicher machen.

Dass die ungeradzahligen Ringe nicht ganz spannungsfrei sind, äussert sich auch in den Ausbeuten. Während in der Reihe der geradzahligen Ringe der bei diesem Reaktionstyp zu erwartende exponentielle Abfall der Ausbeuten mit zunehmender Ringgrösse zu beobachten ist, liegen die Ausbeuten der ringgeschlossenen Verbindungen in der ungeradzahligen Reihe merklich unter den erwarteten Werten (vgl. Figur 3). Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Molekel v o r dem Ringschluss in der für diesen Schritt e r f o r d e r l i c h e n Konformation vorliegt, ist - besonders bei tiefer Temperatur - g r ö s s e r , wenn der sich bildende Ring spannungsfrei ist.

Figur 3.

Ausbeuten an [2.2. ...]Metacyclophanen in Abhängigkeit von der Ringgrösse. n = Anzahl von m-Xylyleneinheiten.



b. UV.-Spektren

Das UV.-Spektrum von [2.2]Metacyclophan wurde nach der SCF-Methode berechnet {44} unter der Annahme einer Wechselwirkung zwischen den π-Elektronen der Kohlenstoffatome 8 und 16, die wegen der Starrheit des 10-Rings nur 2,689 Å {28} voneinander entfernt sind. Die berechnete Verschiebung der vier Banden nach längeren Wellen und Verkleinerung der Extinktion stimmte zumindest qualitativ mit den experimentellen Befunden überein. Als Vergleichssubstanz diente 3,3'Dimethyl-bibenzyl (XVII, n=0).

Tabelle 3 zeigt das Resultat unserer Ausmessung der UV.-Spektren aller höheren [2.2. ...]Metacyclophane neben [2.2]-Metacyclophan und den offenkettigen Verbindungen XVII (n = 0, 3, 4). Die Elektronenspektren der grösseren Ringe und der offenkettigen Verbindungen stimmen weitgehend überein. Auch der Betrag der Extinktionskoeffizienten erscheint lediglich als Funktion der Molekulargewichte.

Tabelle 3.

UV.-Spektren der [2.2. ...]Metacyclophane und der offenkettigen Verbindungen XVII in Isooctan

m-Xylylen	λ_1		λ_2		λ_3		λ_4	
	nm	(log ε)	nm	(log ε)	nm	(log ε)	nm	(log ε
[2.2]	264*	(2,59)	272	(2,64)	275*	(2,59)	277*	(2,55)
[2.2.2]	258	(2,71)	264	(2,81)	270	(2,72)	273	(2,63)
[2.2.2.2]			267	(3,05)	269*	(2,98)	274	(2,99)
[2.2.2.2.2]	259*	(3,03)	264	(3,13)	269	(3,03)	273	(3,02)
[2.2.2.2.2.2]	259*	(3,07)	265	(3,17)	268	(3,06)	273	(3,08)
[2.2.2.2.2.2.2.2]	258	(3,24)	265	(3,34)	269	(3,24)	273	(3,29)
XVII, n = 3	259*	(3,09)	266	(3,21)	269*	(3,08)	273	(3,16)
XVII, n = 4	259*	(3,13)	266	(3,24)	269*	(3,12)	273	(3,18)
3,3'-Dimethyl-bibenzyl {44}	259	(2,74)	265	(2,84)	269	(2,74)	274	(2,78)

* Inflexionen

Diese Tatsachen sind nicht überraschend, hat doch die Besonderheit des UV.-Spektrums des [2.2]Metacyclophans ihre Ursache im nichtebenen Bau seiner Benzolringe. Nach dem Befund der massenspektrometrischen Untersuchung des [2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophans (II, n=8) hatten wir eigentlich erwartet, dass im UV.-Spektrum dieser Verbindung das Vorliegen einer besonders gestreckten Konformation zum Ausdruck käme. Diese Erwartung wurde nicht bestätigt.

c. NMR.-Spektren

Das Protonenresonanzspektrum des [2.2]Metacyclophans wurde in der Literatur ausführlich und wiederholt analysiert {47}. Seine aromatischen Protonen bilden ein Spektrum vom AB_2C-Typ. Die magnetische Anisotropie des benachbarten Benzolrings verursacht eine starke Verschiebung der c-Protonen nach höherem Feld. (δ = 4,25). Die aliphatischen Protonen erscheinen als AA'BB-Spektrum, wie es für einen Ring mit fixierten $-CH_2-CH_2-$ -Brücken zu erwarten war. Das Spektrum ist innerhalb weiter Grenzen temperaturunabhängig (-80 °C bis +190 °C, {46}) und lässt sich direkt aus der Konformation der Molekel im Kristall {28} ableiten. Daraus folgt, dass die starre, treppenförmige Konformation auch in Lösung erhalten bleibt.

Die genaue Kenntnis des sterischen Aufbaus von [2.2]Metacyclophan erlaubt uns, die NMR.-Spektroskopie ausser zum Strukturbeweis auch zur Konformationsanalyse der neuen [2.2. ...]Metacyclophane heranzuziehen. Figur 4 zeigt die Spektren dieser homologen Reihe neben [2.2]Metacyclophan. Die genauen Werte der chemischen Verschiebung sind der Tabelle 4 zu entnehmen. Alle Spektren wurden in Deuterochloroform bei 100 MHz mit TMS als interne Referenzsubstanz aufgenommen; die für die chemischen Verschiebungen gefundenen Werte erwiesen sich als praktisch unabhängig von der Konzentration. Alle Integrationen stehen in genauem Einklang mit der getroffenen Zuordnung.

Figur 4. NMR.-Spektren der [2.2. ...]Metacyclophane

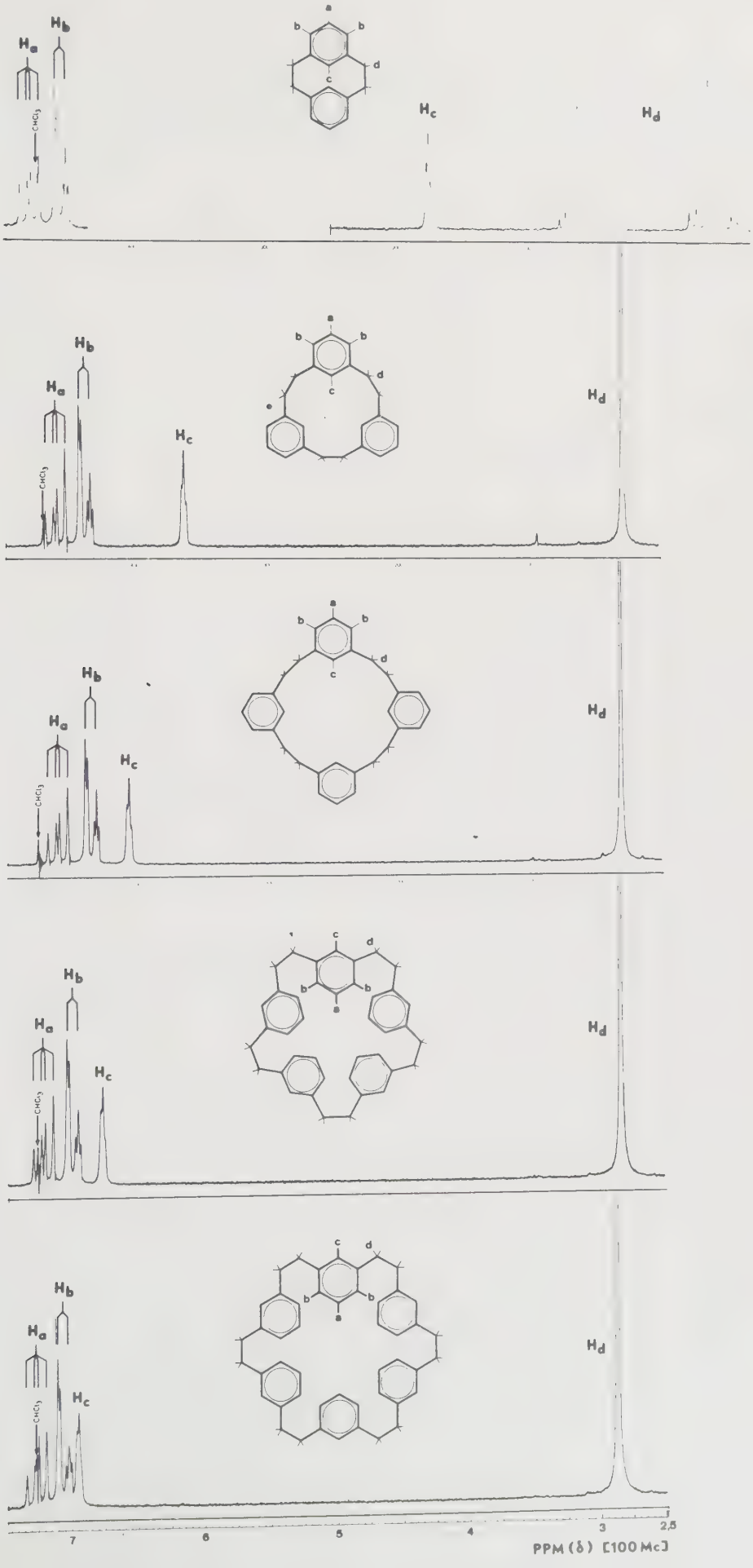


Tabelle 4.

Korrigierte Werte für die chemischen Verschiebungen der Protonen in den homologen [2.2. ...]Metacyclophanen und offenkettigen Verbindungen XVII, n = 3 und 4 (δ in ppm)

	H_a	H_b	H_c	H_d	CH_3
[2.2]	7,26	7,03	4,25	3,05/2,05[a]	
[2.2.2]	7,07	6,87	6,14	2,77	
[2.2.2.2]	7,03	6,78	6,51	2,73	
[2.2.2.2.2]	7,15	6,95	6,72	2,77	
[2.2.2.2.2.2]	7,21	7,02	6,91	2,81	
[2.2.2.2.2.2.2.2]	7,14	6,94	6,83	2,78	
XVII, n = 3	(7,13)[a]	(6,99)[a]		2,84	2,30
XVII, n = 4	(7,13)[a]	(6,99)[a]		2,84	2,30

[a] Schwerpunkte der Multiplette

Das für [2.2]Metacyclophan charakteristische AB_2C-Spektrum im aromatischen Bereich bleibt auch bei den höheren [2.2. ...]-Metacyclophanen erhalten. Im Gegensatz dazu findet man für 1,3-Diäthylbenzol oder offenkettige Verbindungen des Typus XVII (n = 3, 4) unübersichtliche Multiplette mit Schwerpunkten um δ = 7. Die aus dem Spektrum von [2.2]Metacyclophan errechneten Kopplungskonstanten (J_{AB} = 7,5 Hz, J_{BC} = 1,6 Hz) {47} gelten innerhalb der Fehlergrenze auch für die höheren [2.2. ...]Metacyclophane. Ein gut aufgelöstes AB_2C-System kann in dieser Reihe als Kriterium für das Vorliegen einer Ringverbindung dienen.

Die aliphatischen d-Protonen, welche im [2.2]Metacyclophan als AA'BB'-Spektrum erscheinen, geben schon beim [2.2.2]Metacyclophan Anlass zur Ausbildung eines Singletts, das selbst bei -60 °C nicht aufgespalten wird. Trotz der im Abschnitt "Schmelzpunkte" gemachten Feststellungen muss daher den aliphatischen Protonen eine beträchtliche Beweglichkeit zugeschrieben werden, es sei denn, die chemischen Verschiebungen aller d-Protonen wären in einer relativ fixierten Konformation zufällig identisch.

Der besonders ausgeprägte Abschirmungseffekt der c-Protonen in [2.2]Metacyclophan verliert sich mit zunehmender Ringgrösse. Bei [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan und (dem nicht in Figur 4 aufgenommenen) [2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophan ist er insofern noch nachweisbar, als im AB_2C-Spektrum die a-Protonen bei tiefstem, die b-Protonen dazwischen und die c-Protonen bei höchstem Feld absorbieren. Dies entspricht einer Umkehrung der Verhältnisse, die im Spektrum des Hexa-m-phenylens {58} und eines von uns dargestellten Vinylogen dieser Verbindung ([2.2.2.2.2.2]Metacyclophan-all-trans-hexaen, vgl. Kapitel D) anzutreffen sind.

Die Sichtbarkeit dieses Abschirmungseffektes selbst bei den grossen Ringen ist sehr überraschend. Er wird erklärlich, wenn man annimmt, die Benzolringe seien stark aus der Ringebene herausgedreht oder stünden sogar senkrecht zur Ringebene, wobei die a-Protonen abwechslungsweise nach oben und unten gerichtet wären. Eine solche Konformation ergibt sich, wenn in einer wahrscheinlichen Konformation des entsprechenden Cycloalkans je drei Ringkohlenstoffatome durch einen m-substituierten Benzolring ersetzt werden (vgl. 3.a: Schmelzpunkte).

Das Spektrum von [2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophan unterscheidet sich von demjenigen des [2.2.2.2.2.2]Metacyclophans nur insofern, als die Signale aller aromatischen Protonen um ca. 0,1 ppm nach höherem Feld verschoben sind. Dies deutet auf das Vorliegen einer gestreckten Konformation hin, wie sie in Figur 2 gezeichnet wurde.

Zur genauen Kenntnis der Konformationen unserer vielgliedrigen Ringsysteme wären besonders von [2.2.2] - und [2.2.2.2]-Metacyclophan Kristallstrukturanalysen erforderlich. Wir hoffen, dass solche Informationen zusammen mit weiteren spektroskopischen Daten in naher Zukunft verfügbar sein werden.

d. Massenspektren

Die Massenspektren der [2.2. ...]Metacyclophane sind sehr charakteristisch durch folgende drei Gesetzmässigkeiten ausgezeichnet:

1. [2.2. ...]Metacyclophane und ihre offenkettigen Homologen XVII bilden ein ziemlich beständiges Molekel-Ion M^+. Die Intensität dieses Piks übertrifft bei weitem die Intensitäten aller von Fragment-Ionen herrührenden Pike. Eine einwandfreie, massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung war daher in allen Fällen gewährleistet.

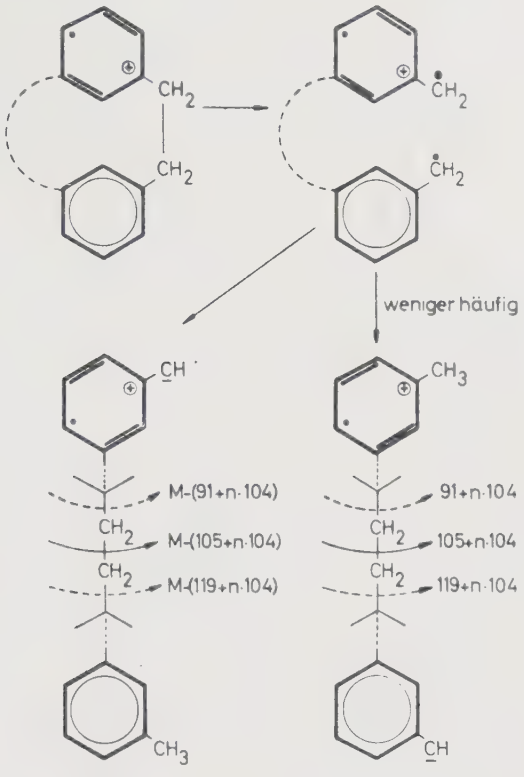
2. Alle Fragment-Ionen treten in Dreiergruppen bei den Massenzahlen M - (91+n·104), M - (105+n·104) und M - (119+n·104), n = 0, 1, 2... auf; der mittlere Pik der Dreiergruppe mit der Masse M - (105+n·104) ist stets am intensivsten.

3. Im unteren Massenbereich sind Fragmente erkennbar, die auf einen parallel zum normalen Zerfallmechanismus ablaufenden Fragmentierungsvorgang hindeuten. Diese Fragmente erscheinen bei den Massenzahlen 91+n·104, 105+n·104 und 119+n·104, n = 0, 1, 2.... Wiederum überragen die Fragmente der Masse 105+n·104 die beiden anderen an Intensität. Die Fragmente dieser Reihe sind aber höchstens bis n = 2 sichtbar, was auf einen gegenüber 2. weniger wahrscheinlichen Zerfallmechanismus zurückzuführen ist.

Aufbauend auf diese Beobachtungen können wir ein Fragmentierungsschema zur Diskussion stellen, das alle in unseren Massenspektren ausgezählten Fragmente zu deuten vermag (Figur 5).

Figur 5.

Fragmentierungsschema für [2.2. ...]Metacyclophane



Vorerst wird eine dem geladenen Benzolkern benachbarte C—C - Bindung homolytisch gespalten. Unmittelbar danach (oder synchron?) gibt das geladene Benzylradikal ein H-Atom intramolekular an die andere radikalische Benzylgruppe ab. Dieser Vorgang ist offenbar energetisch begünstigt gegenüber einer H-Umlagerung im umgekehrten Sinne (in Figur 5 als "weniger häufig" bezeichnet).

Diese Hypothese stützt sich auf folgende Tatsachen:

1. Obwohl die [2.2. ...]Metacyclophane keine Methylgruppen enthalten, ist in allen Spektren ein (allerdings wenig intensives) Fragment-Ion der Masse M - 15 (CH_3^+) sichtbar.
2. [2.2]Metacyclophan bildet ein ziemlich intensives Fragment-Ion der Masse M - 1 ($H^\cdot$).

3. Durch die intramolekulare H-Umlagerung werden massenspektrometrisch analoge Verhältnisse geschaffen, wie sie bei den entsprechenden offenkettigen Verbindungen von Anfang an vorliegen. Die Umlagerung erklärt also, warum die zyklischen Verbindungen nach demselben Schema wie die offenkettigen (XVII) fragmentieren.

Die massenspektrometrische Untersuchung von [2.2.2.2.2.2.2.2]-Metacyclophan (II, n=8) lieferte bei Tiegeltemperaturen oberhalb 400 °C ein Spektrum, wie es gemäss dem Fragmentierungsschema erwartet wurde. Bei tieferer Temperatur (ca. 180 °C) wird überraschenderweise ein genaues Abbild des Spektrums von [2.2]Metacyclophan registriert, erkennbar an den besonders charakteristischen Fragmenten M - 28 (C_2H_4) und M - 1 ($H^{\cdot}$). Im gleichen Präparat konnte weder chromatographisch noch spektroskopisch [2.2]Metacyclophan nachgewiesen werden. Es steht daher momentan die Frage zur Diskussion, ob [2.2.2.2.2.2.2.2 Metacyclophan infolge konformativer Besonderheiten unter den Bedingungen, welche bei der massenspektrometrischen Analyse vorherrschen, tatsächlich in [2.2]Metacyclophan zerfallen kann.

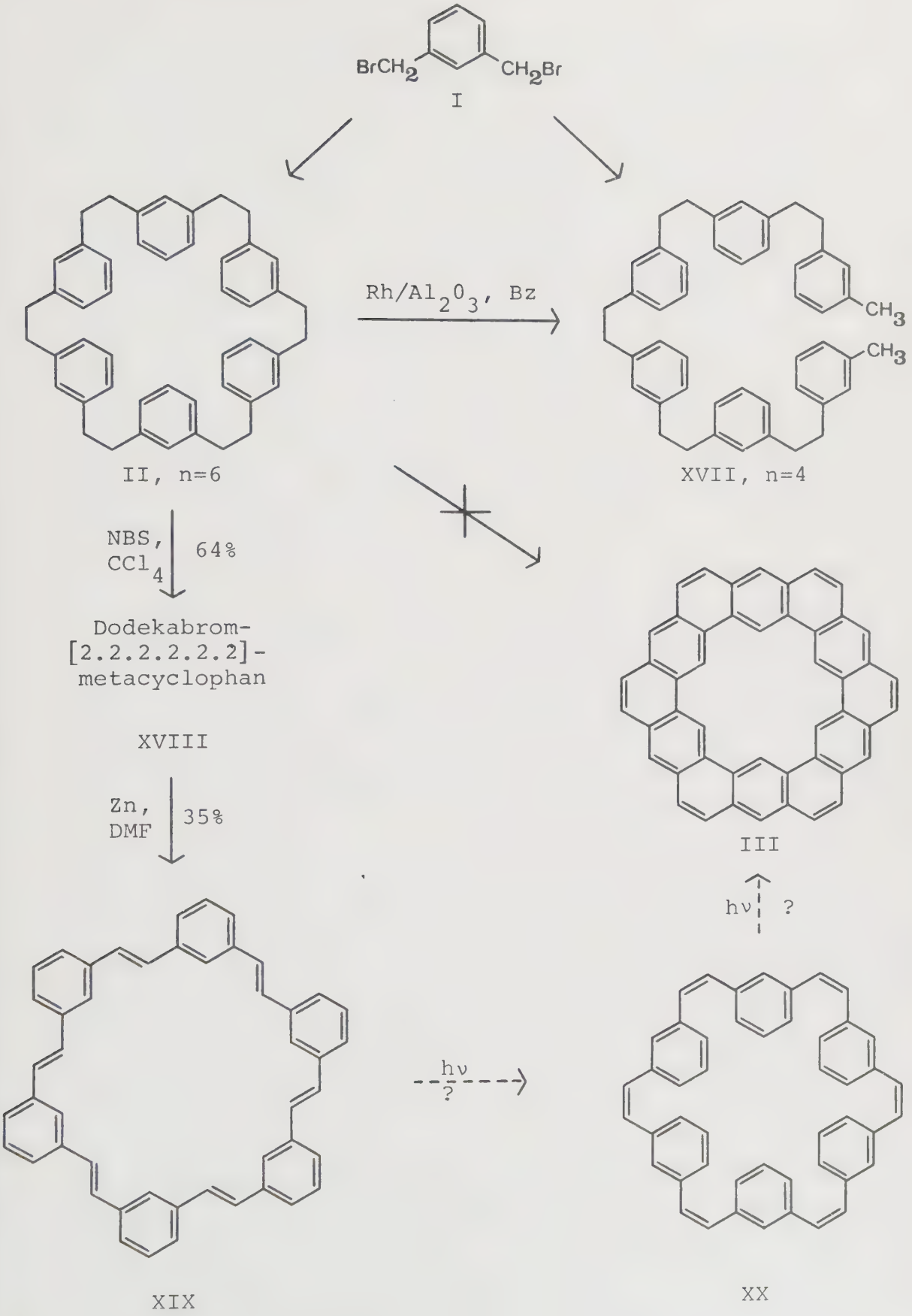
D. [2.2.2.2.2.2]METACYCLOPHAN-ALL-TRANS-HEXAEN

1. Allgemeines zur Synthese

Die Bemühungen um die Synthese von [12]Coronaphen (III) bestanden zunächst im Versuch, das nach Kapitel C zugänglich gewordene [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan (II, n=6) durch direkte Dehydrierung in III überzuführen. Eine Voruntersuchung ergab, dass dabei wegen der nur mässigen Stabilität von II (n=6) eine Temperatur von 300 °C nicht überschritten werden sollte. In Frage kamen daher die schonende Methode mit Rhodium auf Alox (und Benzol als H-Acceptor), mit deren Hilfe die Synthese des Hexahelicens geglückt war {59}, und Aluminiumchlorid in CS_2 (Modellbeispiel: Dehydrierung von 1,2-Di-(1'-naphthyl)-äthan zu Picen {60}.

Während aus einem Ansatz mit $AlCl_3/CS_2$ kein einheitliches Produkt zu fassen war, konnten wir aus einem Dehydrierungsansatz mit Rh/Al_2O_3 in Benzol neben viel Ausgangsmaterial das offenkettige Metaxylylen XVII (n=4) isolieren. XVII (n=4) konnte identifiziert werden durch Vergleich mit Material, das wir, wie in Kapitel C besprochen, mit Hilfe einer speziellen Variante der Wurtz-Reaktion mit α,α'-Dibrom-m-xylol (I) erhalten hatten.

Der für die hydrierende Spaltung (II, n=6 → XVII, n=4) benötigte Wasserstoff wurde offenbar in einer Disproportionierungsreaktion anderen [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan-Molekeln entzogen; massenspektrometrisch liessen sich nämlich im Rohprodukt ausser II (n=6) und XVII (n=4) mit geringer Intensität Molekel-Ionen teilweise dehydrierter [2.2.2.2.2.2]Metacyclophane mit den Massenzahlen $^m/e$ 622 und 612 nachweisen.


BrCH2
CH2Br
I
Rh/Al2O3, Bz
CH3
CH3
II, n=6
XVII, n=4
NBS,
CCl4
64%
Dodekabrom-
[2.2.2.2.2.2]-
metacyclophan
XVIII
Zn,
DMF
35%
III
hν
?
hν
?
XIX
XX

Diese wenig ermutigenden Ergebnisse veranlassten uns, die Möglichkeit einer indirekten, stufenweisen Dehydrierung zu prüfen. Einerseits war bekannt, dass die Bromierung von Bibenzyl mit N-Bromsuccinimid in hohem Masse stereoselektiv verläuft und meso-α,α'-Dibrombibenzyl liefert {61}. Anderseits zeigten Modellbetrachtungen mit Stuart-Briegleb-Kalotten, dass von allen (reaktionskinetisch geforderten) all-meso-Formen von Dodekabrom-[2.2.2.2.2.2]metacyclophan (XVIII) die zentrosymmetrische Form aus sterischen Gründen bevorzugt sein müsste. Wir glauben daher, unserem durch Behandlung mit N-Bromsuccinimid erhaltenen kristallinen, bei 230-233° unter Zersetzung schmelzenden Dodekabromid XVIII diese Struktur zuschreiben zu dürfen.

Die Elementaranalyse ergab stets einen etwas zu niedrigen Bromgehalt, selbst wenn II (n=6) mit 30% Ueberschuss an N-Bromsuccinimid umgesetzt wurde. Unsere Aufarbeitungsmethoden (Waschen mit heissem Wasser bzw. Chromatographie an Kieselgel) vermochten offenbar das gebildete Succinimid nicht restlos vom Dodekabromid abzutrennen.

Sechsfache trans-Eliminierung von Br_2 aus dem all-meso-Dodekabromid XVIII führte schliesslich zum [2.2.2.2.2.2]-Metacyclophan-all-trans-hexaen (XIX). Auf Seite 41 ist eine zentrosymmetrische Strukturformel abgebildet. Das Kalottenmodell dieser Verbindung ist spannungsfrei und kann mühelos eine ebene Konformation einnehmen. Die olefinischen Doppelbindungen sind frei drehbar.

Da Aethanol das Dodekabromid XVIII nicht zu lösen vermag, wurde die Abspaltung von 6 Br_2 mit Zink in Dimethylformamid vorgenommen. Das Hexaen XIX kristallisiert nach 5 Minuten Reaktionszeit in schwach gelben Nadeln aus, die bereits nach einer Kristallisation aus Dimethylsulfoxid analysenrein sind.

Die Verbindung schmilzt bis 500° nicht, zersetzt sich aber langsam ab 320°.

Kristalle von [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan-all-trans-hexaen (XIX) halten mit ungewöhnlicher Hartnäckigkeit Lösungsmittel zurück. Nach 20 Stunden Trocknung bei 100°/0,005 Torr ergaben die Elementaranalysen Werte, die auf einen Gehalt von 10% (0,87 Aequivalent) Dimethylsulfoxid stimmen; nach 30 Stunden Trocknung bei 180°/0,005 Torr wurden noch 1,6% (0,14 Aequivalent) Dimethylsulfoxid gemessen, und erst nach 40 Stunden Trocknung bei 200°/0,005 Torr stimmten die Analysenwerte gut auf die Formel $C_{48}H_{36}$. Derartige Beobachtungen wurden wiederholt bei Ringverbindungen gemacht, deren Struktur wie hier einen grösseren, leeren Innenraum aufweist {57}. Die Lösungsmittelmolekel ist im Innenraum des Ringes gewissermassen "eingeschlossen".

[2.2.2.2.2.2]Metacyclophan-all-trans-hexaen ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln äusserst schwerlöslich und praktisch unlöslich in konzentrierter Schwefelsäure. In Benzol und Dioxan lassen sich in der Kälte ca. 10^{-4} M, in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid ca. 10^{-3} M Lösungen herstellen; $AsCl_3$ dagegen löst die Verbindung gut. Lösungen in Dimethylsulfoxid erscheinen bei Tageslicht infolge Fluoreszenz bläulich, und selbst äusserst verdünnte Lösungen fluoreszieren intensiv blau bei 350 nm. In kristallinem Zustand fluoresziert dieses Ringsystem nicht.

Die in Kapitel A (Einleitung) erwähnte Dissertation {3} behandelt unter anderem die Frage, ob sich das all-trans-Hexaen XIX photochemisch über sein all-cis-Isomeres XX durch Cyclodehydrierung in [12]Coronaphen (III) überführen lässt.

2. Spektroskopische Strukturbeweise

a. Massenspektrum

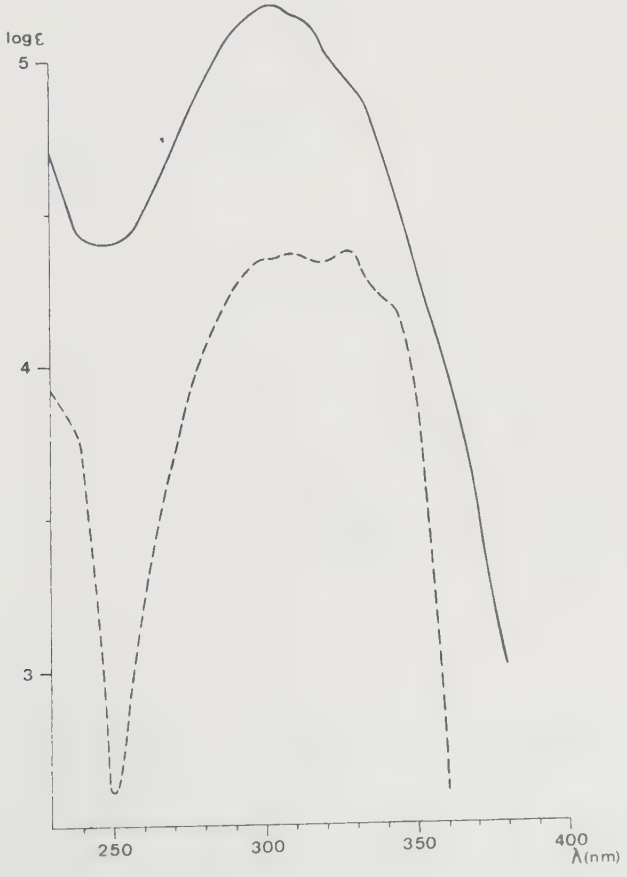
Das Massenspektrum besteht im wesentlichen aus einem sehr intensiven Molekel-Ionenpik bei $^{m}/e$ 612 und einem wenig intensiven Pik bei $^{m}/e$ 306, der vom doppelt geladenen Ion stammt. Aus der geringen Intensität von M^{++} ($M^{+}:M^{++} \approx 30:1$) schliessen wir auf eine kurze Lebensdauer des doppelt geladenen Kations. Bei Massenzahlen oberhalb $^{m}/e$ 306 treten keine Fragmente auf. Die Aufnahme des Spektrums erfordert Tiegeltemperaturen über 500 °C.

b. UV.-Spektrum

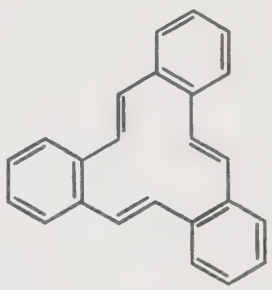
Das UV.-Spektrum (10^{-5} M in Dioxan) zeichnet sich durch ein

Figur 6.

UV.-Spektren von [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan-all-trans-hexaen (——) und trans-Stilben (---) in Dioxan.



Maximum mit grosser Extinktion bei 303 nm (ε = 152'000) aus. Bei 315 nm und 332 nm sind Inflexionen erkennbar. In Figur 6 werden die UV.-Spektren von [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan-all-trans-hexaen und trans-Stilben ($5 \cdot 10^{-5}$ M in Dioxan) verglichen. Trans-Stilben bildet zwei Maxima ($\lambda_{max\ 1}$ 310 nm, ε = 23'200; $\lambda_{max\ 2}$ 328 nm, ε = 23'300), eine Inflexion bei 342 nm und eine wenig ausgeprägte Inflexion bei 300 nm (die entsprechende Schulter fehlt beim Hexaen XIX). Der Extinktionskoeffizient von XIX ist somit von der Grössenordnung, die bei sechsmaligem Auftreten des Strukturelementes trans-Stilben in der Molekel zu erwarten war. Ein kleineres ε wäre nur bei Anwesenheit von cis-Doppelbindungen oder bei eingeschränkter Drehbarkeit der trans-Doppelbindungen zu fordern. So absorbiert etwa das Tribenzo-cyclododekahexaen XXI, dessen drei trans-Doppelbindungen aus sterischen Gründen senkrecht zur Ringebene fixiert sind, bei kürzeren Wellen und mit geringerer Extinktion (λ_{max} 267 nm, ε = 36'800) {62}. Schon das UV.-Spektrum gestattet daher, das Vorliegen eines all-cis-Isomeren (XX) mit einiger Sicherheit auszuschliessen.



XXI

Bis auf weiteres ungeklärt bleibt die Verschiebung des Absorptionsmaximums und der Inflexionen unseres ungesättigten Ringsystems um ca. 10 nm nach kürzeren Wellen gegenüber der Vergleichssubstanz trans-Stilben. Untersuchungen über den Einfluss des Ringschlusses auf die Bandenlage bei solchen Verbindungen scheinen noch nicht durchgeführt worden zu sein.

c. IR.-Spektrum

Das IR.-Spektrum (fest in KBr) ist mit der Struktur eines

all-trans Hexaens XIX vereinbar. Dem Strukturelement der trans-Doppelbindung können folgende Banden zugeordnet werden (s = stark, m = mittel, w = schwach): 3020 cm^{-1} (w), C—H - Valenzschwingung; 1307 cm^{-1} (w), C—H - "in plane"-Deformationsschwingung; 949 cm^{-1} (s), C—H - "out-of-plane"-Deformationsschwingung. Wohl aus Symmetriegründen fehlt die C=C - Valenzschwingung bei 1625 cm^{-1}. Die Anwesenheit von cis-Doppelbindungen müsste sich durch eine starke Bande bei ca. 775 cm^{-1} (C—H - "out-of-plane"-Deformationsschwingung) bemerkbar machen. Sie fehlt ebenfalls. Die übrigen Banden ordnen wir dem 1,3-disubstituierten Benzolring zu: 1590 cm^{-1} (m), C=C - "skeletal in-plane vibration"; 876 cm^{-1} (m), C—H - "out-of-plane"-Deformationsschwingung (alleinstehendes H); 790 cm^{-1} (s), C—H - "out-of-plane"-Deformationsschwingung (drei benachbarte H); 686 cm^{-1} (s), C—C - "out-of-plane"-Spreizschwingung. Auch das IR.-Spektrum spricht demnach gegen das Vorliegen eines cis-Isomeren (XX).

d. NMR.-Spektrum

Das NMR.-Spektrum in $AsCl_3$ (100 MHz, TMS als interne Referenzsubstanz) ist sehr einfach. Es zeigt zwei relativ breite Signale für die aromatischen Protonen ($\delta_a = \delta_b = 7{,}45$ ppm, $\delta_c = 7{,}80$ ppm) im Intensitätsverhältnis 3:1. Daneben erscheint ein scharfes Signal bei $\delta_d = 7{,}22$ ppm für die Vinylprotonen, ebenfalls mit der geforderten Intensität. Das Fehlen aliphatischer Protonen geht aus diesem Spektrum eindeutig hervor.

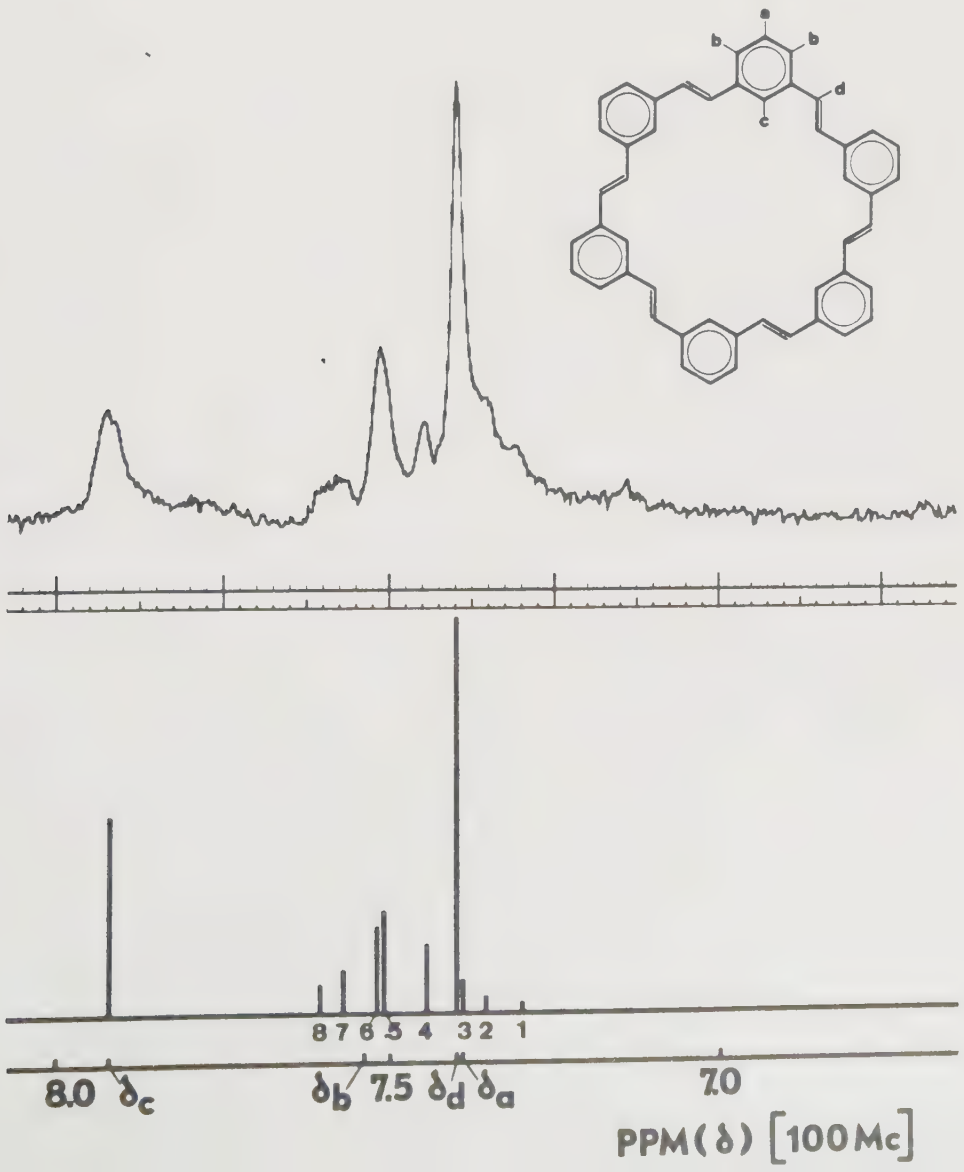
Ein besser aufgelöstes Spektrum konnte in Hexadeuterodimethylsulfoxid (ca. 10^{-3} M Lösung) mit Hilfes des "CAT"[1)] nach 222 Durchgängen registriert werden (100 MHz, TMS als interne Referenzsubstanz; vgl. Figur 7). Es ist als AB_2C-Spektrum, überlagert von einem Singlett für die Vinylprotonen, zu deuten. In der unteren Hälfte von Figur 7 sind die Banden 1 bis 8 eines aufgrund der Angaben $\delta_a = 7{,}39$, $\delta_b = 7{,}54$ und $J_{ab} = 7{,}7$ Hz berechneten AB_2-Spektrums ersichtlich. Die Berechnung der Lage

[1)] 1024-channel computer of average transients

und Intensität der Signale stützt sich auf Formeln, die der Literatur entnommen sind {63}. Die Signale für die c- und die Vinyl-(d-)Protonen wurden mit den entsprechenden Intensitäten als Singlette ebenfalls in das theoretische Spektrum aufgenommen (δ_c = 7,92, δ_d = 7,40 ppm). Die vernachlässigte Kopplung m-ständiger Protonen (J_{bc} ≈ 1-2 Hz) lässt sich aus dem experimentellen Spektrum nicht genau bestimmen, gibt jedoch Anlass zu einer deutlich sichtbaren Verbreiterung der Signale für die b- und c-Protonen. Die Integration ist im Einklang mit der Deutung dieses Spektrums: $(H_a + H_d):H_b:H_c$ = 3:2:1.

Figur 7.

Experimentelles (oben) und berechnetes (unten) NMR.-Spektrum von [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan-all-trans-hexaen



Die Lage der chemischen Verschiebungen - c-Protonen bei tiefstem, a-Protonen bei höchstem Feld - entspricht den auch im Spektrum des Hexa-m-phenylens {58} gefundenen Verhältnissen. Naturgemäss sind die c-Protonen in unserem Fall weniger stark "entschirmt", da der induktive Einfluss benachbarter Benzolringe auf die inneren Protonen mit zunehmendem Ringradius abnimmt. Dass eine Entschirmung dennoch deutlich nachweisbar ist, erhärtet unsere Vorstellung vom annähernd ebenen Bau dieser Molekel. Jedenfalls sind die Benzolringe niemals so stark aus der Ringebene herausgedreht wie im [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan, wo die c-Protonen bei höchstem Feld absorbieren (vgl. Kapitel C).

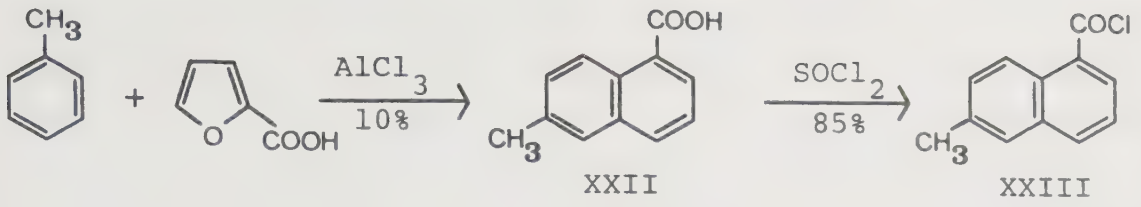
E. ZWISCHENPRODUKTE ZUR SYNTHESE VON 3,11-DISUBSTITUIERTEM DIBENZ(aj)ANTHRACEN

1. Allgemeines zur Synthese

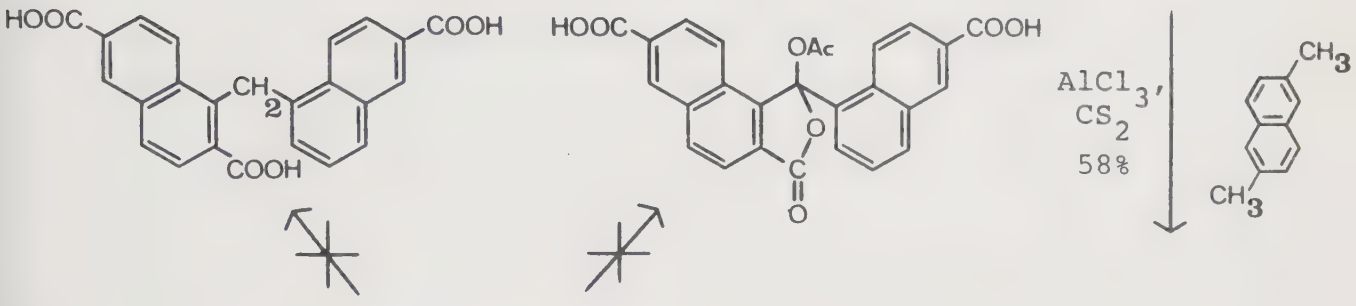
Wie in Kapitel A (Einleitung) angedeutet, bestand ein zweites Syntheseprojekt für [12]Coronaphen (III) im Versuch, 3,11-Di-halogemthyl-dibenz(aj)anthracen (IV) nach dem in Kapitel C erläuterten Prinzip zum [2.2](3,11)Dibenz(aj)anthracenophan (V) zu zyklisieren. In der letzten Stufe sollte V in einer dem Uebergang [2.2]Metacyclophan → Pyren {41}{43} analogen Reaktion zu [12]Coronaphen dehydriert werden.

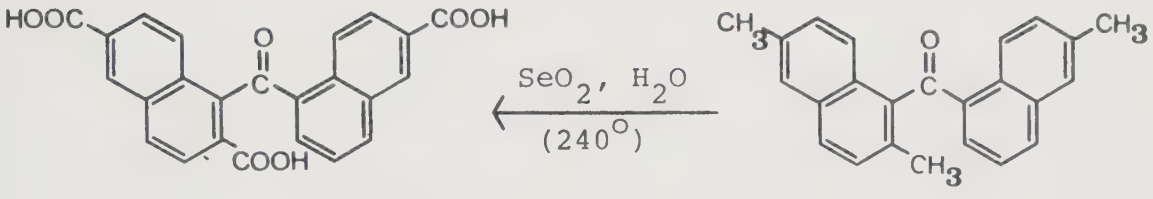
Zunächst musste also eine brauchbare Synthese für 3,11-disubstituiertes Dibenz(aj)anthracen ausgearbeitet werden. Der unten beschriebene Weg wurde bis 2,6,6'-Tri-carbomethoxi-1,1'-dinaphthylketon (XXVI) verfolgt, dessen Darstellung im folgenden Abschnitt beschrieben ist. Die Fortsetzung der Synthese und weitere Aufbaumöglichkeiten für IV werden in einer anderen Arbeit untersucht {64}.

2. 2,6,6'-Tri-carbomethoxi-1,1'-dinaphthylketon

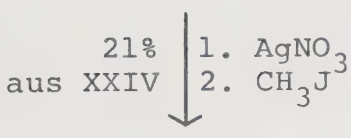


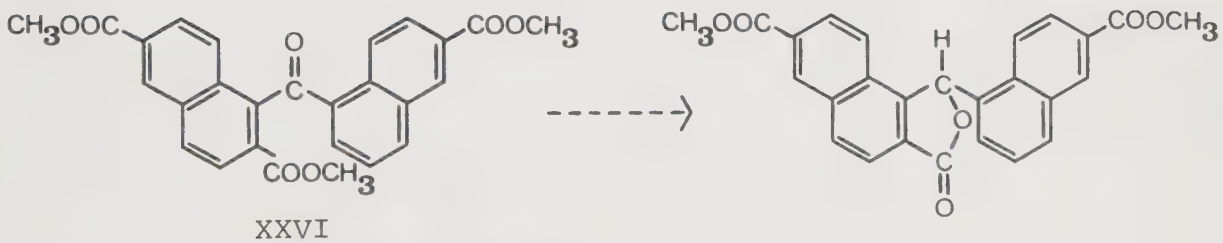
XXII XXIII



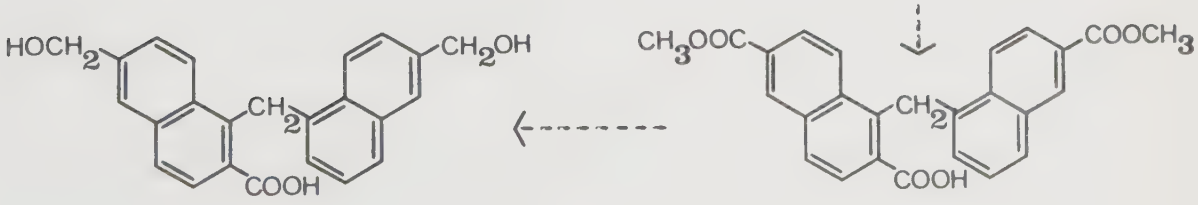


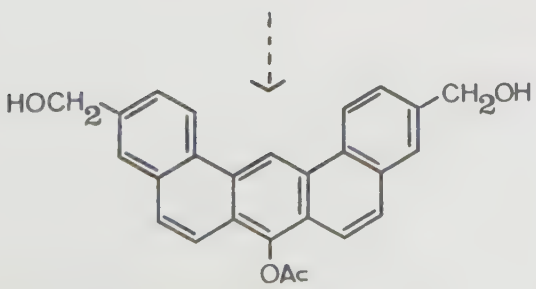
XXV XXIV





XXVI





USW.

6-Methyl-1-naphthoesäure (XXII) bildet sich, wie in der Literatur beschrieben {65}, in 10% Ausbeute bei der Reaktion von Furan-2-carbonsäure mit Toluol unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid. Aus XXII erhält man mit Thionylchlorid das Säurechlorid XXIII (85% Ausbeute). XXIII wird zur Friedel-Crafts-Acylierung von 2,6-Dimethylnaphthalin eingesetzt und geht dabei mit 58% Ausbeute in 2,6,6'-Trimethyl-1,1'-dinaphthylketon (XXIV) über (Modellbeispiel: α-Naphthoylchlorid + β-Methylnaphthalin → 2-Methyl-1,1'-dinaphthylketon {66}). Das Keton XXIV kann durch Kristallisation in genügender Reinheit erhalten werden.

Analog der unproblematisch verlaufenden Oxidation von 2-Methyl-1,1'-dinaphthylketon zur 2-Carbonsäure (die Säure kann über ihr Acetoxilacton gereinigt werden) mit Selendioxid {67} wurde versucht, die drei Methylgruppen des Ketons XXIV durch direkte Oxidation in Carboxylgruppen überzuführen. Bei der hierzu erforderlichen hohen Temperatur (240 ^{o}C) decarboxyliert die gebildete Tricarbonsäure XXV vermutlich bereits teilweise. Im günstigsten Fall wies das isolierbare Rohprodukt (ein gelbliches, amorphes Pulver, Smp. > 300^{o}) bei der Titration einen um 10% zu niedrigen Gehalt an saurem Wasserstoff auf. Dünnschichtchromatographisch (Kieselgelplatten GF_{254}, Dioxan) waren mindestens drei verschiedene Komponenten nachweisbar. Versuche zur präparativen Auftrennung des Gemisches mit Kieselgelsäulen und Dioxan als Eluiermittel schlugen fehl.

Bei der Reinigung der Säure erwies sich ihre Schwerlöslichkeit als grosses Hindernis: ausser in Tetrahydrofuran, Dioxan und Dimethylformamid ist sie in allen üblichen - auch den hochsiedenden - Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Alle Kristallisationsversuche mit der rohen Säure waren erfolglos. Mit Acetanhydrid in Pyridin scheint sich zwar das Acetoxilacton zu bilden, doch auch dieses kristallisiert schlecht (Alkohol), und die Elementaranalyse ergab nie genau stimmende Werte (Abweichungen $\geq$ 1%).

Es gelang schliesslich, die Säure nach der Silbersalzmethode zu verestern und den rohen Triester XXVI durch wiederholte Kristallisation und anschliessende Sublimation am Hochvakuum zu reinigen. Auf diese Weise liessen sich aus 10 g roher Tricarbonsäure XXV 2,75 g des analysenreinen Esters XXVI gewinnen.

Verseift man den Ester in methanolischer Kalilauge, so kristallisiert die Säure XXV in farblosen Blättchen aus Dioxan/Wasser. Beim Versuch, die Carbonylgruppe der so gereinigten Säure mit Zink in Kalilauge zu reduzieren (Modellbeispiel: 1,1'-Dinaphthylketon-2-carbonsäure → 1,1'-Dinaphthylmethan-2-carbonsäure {67}), entstand ein uneinheitliches Produkt, das sich der Kristallisation widersetzte. Auch die katalytische Reduktion der Carbonylgruppe im Ester XXVI mit 10% Pd/C in Essigsäure misslang (Modellbeispiel: o-Benzoylbenzoesäure → o-Benzylbenzoesäure {68}. Bei dieser Reaktion werden Estergruppen im allgemeinen nicht angegriffen {69}). Aus dem Reaktionsgemisch liess sich lediglich Ausgangsmaterial zurückgewinnen (identifiziert durch Mischschmelzpunkt und IR.-Spektrum).

Für eine Fortsetzung der Synthese zeichnet sich demnach folgender Weg ab (vgl. Formeltafel Seite 50):

1. Ueberführung des Triesters XXVI in das Diesterlacton mit Natriumborhydrid (o-Benzoylbenzoesäure-(-)menthylester geht unter diesen Bedingungen in 3-Phenyl-phthalid über {70}).
2. Reduktive Oeffnung des Lactonrings zur 6,6'-Di-carbomethoxi-1,1'-dinaphthylmethan-2-carbonsäure (3-Phenylphthalid ergibt mit rotem Phosphor und Jod in Propionsäure o-Benzylbenzoesäure {71}).
3. Reduktion der beiden Estergruppen (z.B. katalytisch) zur 6,6'-Di-hydroximethyl-1,1'-dinaphthylmethan-2-carbonsäure.

4. Ringschluss zum 7-Acetoxi-3,11-di-hydroximethyl-dibenz-(aj)anthracen (1,1'-Dinaphthylmethan-2-carbonsäure zyklisiert mit Acetanhydrid und Zinkchlorid in Essigsäure in 85% Ausbeute zum 7-Acetoxi-dibenz(aj)anthracen {72}). Die Acetoxigruppe in 7-Stellung könnte vermutlich auch erst nach dem Ringschluss des Dihalogenids zum [2.2](3,11)-Dibenz(aj)anthracenophan (V) entfernt werden.

Wie aus diesem Kapitel ersichtlich ist, führt dieser Syntheseweg zum [12]Coronaphen über mindestens 13 Stufen, von denen schon die ersten fünf z.T. sehr schlechte Ausbeuten liefern. Auch bei den letzten Stufen (Ringschluss und Dehydrierung) muss mit geringen Ausbeuten gerechnet werden. In dieser Arbeit wurde daher die in Kapitel C und D beschriebene vierstufige Synthese bevorzugt behandelt. Da aber zur Zeit die Möglichkeit geprüft wird, auf anderen Wegen rascher zu Dibenz(aj)anthracenderivaten zu gelangen {64}, könnte der Syntheseweg IV → V → III (vgl. Kapitel A) erneut in den Vordergrund rücken.

F. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Bemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert. UV.-Spektren aufgenommen in 10^{-3} M Lösung in Isooctan (Fluka, für UV.-Spektroskopie). NMR.-Spektren aufgenommen auf einem Varian-HA-100 - Gerät. Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Atlas Massenspektrometer CH 4 mit Ofen-Ionenquelle und SEV-Ionenauffänger. Die Proben wurden direkt in der Ionenquelle verdampft. Die Elementaranalysen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, ausgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet und über eine geheizte Kolonne von 100 cm Länge destilliert. Das für die Säulenchromatographie verwendete Hexan (Sdp. 68-69°) setzte sich gemäss gaschromatographischer Analyse wie folgt zusammen: Hexan 76,6%, 2-Methylpentan 1,7%, 3-Methylpentan 5,3%, Methylcyclopentan 13,3%, Benzol 2,9%, Cyclohexan 0,03%, unbekannt 0,14%. Dünnschichtchromatographie: Kieselgelplatten (Merck GF_{254}). Dünnschichtchromatographische Identifizierung von [2.2]-, [2.2.2]- und [2.2.2.2]Metacyclophan mit dem System Hexan gesättigt mit Dimethylformamid, von [2.2.2.2.2]-, [2.2.2.2.2.2]- und [2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophan mit dem System Hexan/Benzol (3:1).

2. Wurtz-Reaktionen mit α,α'-Dibrom-m-xylol

a. Wurtz-Reaktion mit Tetraphenyläthylen als Katalysator

3 g Tetraphenyläthylen[1] werden in 90 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe von 1 g zerschnittenem, blankem Na-Draht wird mit dem Vibromischer gerührt, bis die Lösung dunkelrot wird. Dann weitere 15 g Na als zerkleinerter, blanker Draht zusammen mit 90 ml abs. Tetrahydrofuran hinzugefügt. Die Apparatur sofort an 99,99% N_2 angeschlossen und auf -80° gekühlt. Unter ständigem Kühlen und guter Durchmischung mit dem Vibromischer wird eine Lösung von 39 g α,α'-Dibrom-m-xylol (Fluka purum, umkristallisiert aus Methanol) in 75 ml abs. Tetrahydrofuran zugetropft, derart, dass die rote Farbe des Reaktionsgemisches gerade erhalten bleibt und die Temperatur nicht über -60° steigt (ca. 8 Std.). Nach Beendigung des Zutropfens wird über Nacht bei -80° unter N_2 weitergerührt, anderntags mit 2-3 ml Methanol entfärbt, das milchigweisse Reaktionsgemisch vom überschüssigen Na abdekantiert und nach einigen Std. Stehen über viel Hyflo-Supercel abfiltriert. Das Filtrat, bis zur beginnenden Sublimation einrotiert, ergibt ca. 19 g weisses, grösstenteils kristallines Rohprodukt. Man löst in 300 ml Cyclohexan, gibt 60 g Alox (Camag, Akt. I, neutral) zu, rotiert ein und trocknet am Vakuum/30°.

Chromatographie:

Säule:	720 g Alox (Camag, Akt. II, neutral). Säulendurchmesser: 5 cm. Füllhöhe Alox: 33 cm.
Substanz:	adsorbiert an Alox (s.o.) auf Säule aufgetragen.
Eluiermittel:	1. Hexan, 2. Hexan/Aethylacetat (200:1). Durchflussgeschwindigkeit 350 ml/Std.

[1] Darstellung vgl. {73}

Frkt. Nr.	ml	mg	Aussehen	dünnschichtchromatographischer Befund
	1. Hexan			
1	700	-		
2	635	6580	weiss, krist.	[2.2]Metacyclophan
3	200	412	weiss, fest	[2.2]- und [2.2.2]Metacyclophan, Tetraphenyläthylen
4	800	2109	weiss, fest	[2.2.2]Metacyclophan, Tetraphenyläthylen
5	1215	306	weiss, fest	[2.2.2]- und [2.2.2.2]-Metacyclophan, Tetraphenyläthylen, Tetraphenyläthan
6	5115	4217	weiss, fest	[2.2.2.2]Metacyclophan, Tetraphenyläthan
7	2960	94	weiss, krist.	Tetraphenyläthan
	2. Hexàn/Aethylacetat (200:1)			
8	2500	-		
9	256	13	farbl. Oel	?
10	950	1145	krist. beim Stehen	[2.2.2.2.2]Metacyclophan
11	50	26	farbl. Oel	[2.2.2.2.2]- und [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan
12	1010	877	weiss, krist.	[2.2.2.2.2.2]Metacyclophan
13	500	207	farbl. Oel krist. teilw.	[2.2.2.2.2.2]Metacyclophan, verunreinigt

[2.2]Metacyclophan (II, n=2) Fraktion 2 aus 120 ml abs. Alkohol umkristallisiert: 5,04 g (33%) analysenreine Substanz als prachtvolle Säulen vom Smp. 134,5-135°. Molekulargewicht 208,29 (massenspektrometrisch). NMR.- und UV.-Spektren vgl. Kapitel C.

[2.2.2]Metacyclophan (II, n=3) Fraktion 4 aus 100 ml Pentan

umkristallisiert: farblose Säulen von Tetraphenyläthylen, Smp. 218-223°. Filtrat zur Trockene eingedampft und aus 150 ml Methanol umkristallisiert: 660 mg Kristalle von [2.2.2]Metacyclophan, Smp. 116-117°. Filtrat zur Trockene eingeengt und aus Pentan kristallisiert, wobei wiederum Tetraphenyläthylen ausfällt. Filtrat ergibt nach dem Einengen aus Methanol eine weitere Menge [2.2.2]Metacyclophan. Man fährt so fort, bis total ca. 1,5 g [2.2.2]Metacyclophan vorliegen. Diese aus 150 ml Methanol umkristallisiert: 1,15 g (7,5%) analysenreines [2.2.2]Metacyclophan als derbe, farblose Kristallaggregate, Smp. 117-117,5°. Keine Smp.-Depression mit [2.2.2]Metacyclophan, dargestellt mit Hilfe der Wurtz-Reaktion mit p-Bromanisol als Katalysator (Analyse vgl. unten).

[2.2.2.2]Metacyclophan (II, n=4) 289 mg der Fraktion 6 werden während 12 Std. bei 170°/0,01 Torr in einem 25 cm langen Rohr mit einem Temperaturgefälle von 7°/cm destilliert. [2.2.2.2]-Metacyclophan schlägt sich dabei in farblosen Kristallen vom Smp. 132-133° (21,2 mg) dicht hinter Tetraphenyläthan nieder. Kristallisation aus 8 ml Methanol ergibt 17 mg (1,7%) farblose Nadeln von [2.2.2.2]Metacyclophan, Smp. 131-131,5°. Keine Smp.-Depression mit [2.2.2.2]Metacyclophan, dargestellt mit Hilfe der Wurtz-Reaktion mit Brombenzol als Katalysator (Analyse vgl. unten).

[2.2.2.2.2]Metacyclophan (II, n=5) Fraktion 10 aus 25 ml Hexan umkristallisiert: 880 mg Kristallaggregate vom Smp. 95-96°. Nach einer weiteren Kristallisation aus 250 ml Methanol fallen 782 mg (5,1%) derbe, farblose Kristallaggregate von analysenreinem [2.2.2.2.2]Metacyclophan an, Smp. 96-96,5°. Molekulargewicht 520,27 (massenspektrometrisch).

$C_{40}H_{40}$ Ber. C 92,26 H 7,74%; gef. C 92,0 H 7,8%

NMR.- und UV.-Spektrum vgl. Kapitel C.

[2.2.2.2.2.2]Metacyclophan (II, n=6) Fraktion 12 aus 110 ml Hexan kristallisiert ergibt 574 mg farblose Nadeln vom Smp. 125-129°. Nach einer weiteren Kristallisation aus 250 ml Aceton erhält man 479 mg (3,1%) analysenreines [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan in Form farbloser Nadeln vom Smp. 128-129°. Molekulargewicht 624,91 (massenspektrometrisch).

$C_{48}H_{48}$ Ber. C 92,26 H 7,74%; gef. C 91,9 H 7,8%

NMR.- und UV.-Spektrum vgl. Kapitel C.

[2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophan (II, n=8) wurde aus einem analogen Ansatz isoliert: es wurden 26 g α,α'-Dibrom-m-xylol, 2 g Tetraphenyläthylen und 11 g Na eingesetzt und der Ansatz wie beschrieben aufgearbeitet: ca. 12 g Rohprodukt. Drei Fünftel davon an 22 g Alox (Camag, Akt. I, neutral) adsorbiert und chromatographiert:

Säule:	190 g Alox (Camag, Akt. II, neutral). Säulendurchmesser: 3 cm. Füllhöhe Alox: 25 cm.
Substanz:	adsorbiert an Alox (s.o.) auf Säule aufgetragen.
Eluiermittel:	1. Hexan, 2. Hexan/Aethylacetat (200:1). Durchflussgeschwindigkeit 90 ml/Std.

Frkt. Nr.	ml	mg	Aussehen	dünnschichtchromatographischer Befund
	1. Hexan			
1	3050	3890	weiss, fest	[2.2]-, [2.2.2]- und [2.2.2.2]Metacyclophan, Tetraphenyläthylen und -äthan
2	230	-		
	2. Hexan/Aethylacetat (200:1)			
3	690	-		
4	213	471	krist. beim Stehen	[2.2.2.2.2]Metacyclophan
5	118	23	weiss, fest	
6	407	410	weiss, krist.	[2.2.2.2.2.2]Metacyclophan
7	100	26	farbl. Oel	?
8	104	56	weiss, krist.	[2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophan
9	110	16	farbl. Oel	?

Fraktion 8 umkristallisiert aus Hexan, dann aus Pentan und zuletzt aus Methanol: 30 mg (0,5%) farblose Nadeln von analysenreinem [2.2.2.2.2.2.2.2]Metacyclophan, Smp. 100-102°. Molekulargewicht: 833,22 (massenspektrometrisch; Eichsubstanz: Perfluorkerosan).

$C_{64}H_{64}$ Ber. C 92,26 H 7,74%; gef. C 92,26 H 7,85%.

NMR.- und UV.-Spektrum vgl. Kapitel C.

b. Wurtz-Reaktion mit Brombenzol als Katalysator

Zu 16 g pulverisiertem Na in wenig abs. Aether wird eine Lösung von 41,3 g α,α'-Dibrom-m-xylol (Fluka purum, umkrist. aus Methanol) in 320 ml Aether gegeben. Nach Zugabe von 1,5 ml Brombenzol und 0,8 g NaJ kocht man unter Rühren am Rückfluss und gibt, sobald eine Trübung feststellbar ist (nach ca. 4 Std.), einen weiteren ml Brombenzol zu. Totale Reaktionsdauer: 6 Tage. Danach werden 3/4 des Aethers abdestilliert und unter Eiskühlung und Rühren 200 ml Methanol zugetropft (zur Vernichtung des überschüssigen Na). 3/4 des Methanols werden ebenfalls wieder abdestilliert, der Rückstand unter Eiskühlung mit Wasser versetzt und mit HCl angesäuert. Der gummiartige, gelblich-weisse Festkörper wird abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen, im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet und einer langsamen fraktionierten Sublimation unterworfen:

Frkt. Nr.	Zeit	Druck (Torr)	Temperatur	mg	dünnschichtchromatographischer Befund
1	5 Tage	14	80°	2000	[2.2]Metacyclophan
	4 Std.	0,07	55°		
2	3 Tage	0,004	80°	650	[2.2]Metacyclophan (unrein)
3	3 Tage	0,003	100°	370	[2.2.2]- und [2.2.2.2]-Metacyclophan
	1 Tag	0,003	125°		
4	1 Tag	0,003	125°	200	[2.2.2.2]- und wenig [2.2.2]Metacyclophan; Verunreinigungen
	1 Tag	0,002	150°		

Fraktion 4 wird an Kieselgel chromatographiert:

Säule: 100 g Kieselgel (Merck, 0,05-0,2 mm). Säulendurchmesser 3 cm.

Substanz: Fraktion 4 (200 mg) gelöst in 8 ml Hexan.

Eluiermittel: Hexan/Methylenchlorid.

Frkt. Nr.	Volumen-% Methylenchlorid in Hexan	ml	mg	Aussehen
1	0	200	-	
2	2,5	100	-	
3	5	100	-	
4	7,5	100	-	
5	10	100	-	
6	12,5	100	-	
7	15	100	-	
8	17,5	100	-	
9	20	50	wenig	farbl. Oel
10	20	100	10,9	weiss, fest
11	20	220	107,8	weiss, fest

[2.2.2.2]Metacyclophan (II, n=4) Fraktion 11 aus 13 ml Methanol umkristallisiert: 21,2 mg farblose Nadeln von analysenreinem [2.2.2.2]Metacyclophan, Smp. 132-133°. Molekulargewicht: 416,58 (massenspektrometrisch).

$C_{32}H_{32}$ Ber. C 92,26 H 7,74%; gef. C 91,87 H 7,75%.

NMR.- und UV.-Spektrum vgl. Kapitel C.

c. Wurtz-Reaktion mit p-Bromanisol als Katalysator

Ansatz wie für den Katalysator Brombenzol beschrieben. Einsatz von 3 ml p-Bromanisol. Totale Reaktionsdauer: 8 Tage. Das getrocknete Rohprodukt wurde während 17 Std. aus einer Cellulosehülse mit Hexan extrahiert und die ca. 6 g extrahierte Substanz an 12 g Alox (Camag, Akt. I, neutral) adsorbiert.

Chromatographie:

Säule: 180 g Alox (Camag, Akt. I, neutral). Säulendurchmesser: 3 cm.

Substanz: ca. 6 g Extrakt adsorbiert an Alox (s.o.) auf Säule aufgetragen.

Eluiermittel: Hexan.

Frkt. Nr.	ml	mg	Aussehen	dünnschichtchromatographischer Befund
1	200	-		
2	400	1140	weiss, krist.	[2.2]Metacyclophan
3	100	45	farbl. Oel	[2.2]- und [2.2.2]Metacyclophan
4	407	216	weiss, krist.	[2.2.2]Metacyclophan
5	1105	201	farbl. Oel	
6	250	1	farbl. Oel	
7	5500	264	weiss, krist.	[2.2.2.2]Metacyclophan, verunreinigt

[2.2.2]Metacyclophan (II, n=3) Fraktion 4 zweimal aus 10 ml Methanol umkristallisiert: 56 mg [2.2.2]Metacyclophan als derbe, farblose Kristallaggregate, analysenrein, Smp. 117-117,5°. Molekulargewicht 312,43 (massenspektrometrisch).

$C_{24}H_{24}$ Ber. C 92,26 H 7,74%; gef. C 91,90 H 7,83%.

NMR.- und UV.-Spektrum vgl. Kapitel C.

[2.2.2.2]Metacyclophan (II, n=4) Fraktion 7 dreimal aus Aethanol umkristallisiert: 30 mg farblose Nadeln von [2.2.2.2]-Metacyclophan. Smp. 131-132°, keine Smp.-Depression mit [2.2.2.2]Metacyclophan dargestellt mit Hilfe der Wurtz-Reaktion mit Brombenzol als Katalysator.

d. Wurtz-Reaktion ohne Katalysator

Ansatz wie für den Versuch mit Brombenzol als Katalysator beschrieben, jedoch ohne Katalysator. Totale Reaktionsdauer: 9 Tage (nicht restlos umgesetzt). Aufarbeitung: Das Reaktions-

gemisch wird filtriert und das aetherische Filtrat einrotiert: 21 g weisses, kristallines Rohprodukt. Enthält Ausgangsmaterial. Dieses wird entfernt, indem man das Rohprodukt zweimal mit 40 ml, dann einmal mit 20 ml Methanol auskocht: 6,8 g Rückstand, mit sehr wenig Ausgangsmaterial verunreinigt. Man adsorbiert an 15 g Alox (Camag, Akt. I, neutral).

Chromatographie:

Säule:	180 g Alox (Camag, Akt. I, neutral). Säulendurchmesser: 3 cm.
Substanz:	adsorbiert an Alox (s.o.) auf Säule aufgetragen.
Eluiermittel:	1. Cyclohexan, 2. Cyclohexan/Aethylacetat (100:1).

Frkt. Nr.	ml	mg	Aussehen	dünnschichtchromatographischer Befund
	1. Cyclohexan			
1	500	-		
2	1540	151	weiss, krist.	[2.2]Metacyclophan
3	450	21	farbl. Oel	
	2. Cyclohexan/Aethylacetat (100:1)			
4	500	18	farbl. Oel	
5	500	995	farbl. Oel	offenkettige Metaxylylene
6	500	335	weiss, fest	

Chromatographie der Fraktion 5:

Säule:	26 g Alox (Camag, Akt. II, neutral)
Substanz:	Fraktion 5 (995 mg) an 2 g Alox (Camag, Akt. I, neutral) adsorbiert auf Säule aufgetragen.
Eluiermittel:	Hexan.

Frkt. Nr.	ml	mg	Aussehen	dünnschichtchromatographischer Befund
1	245	199	farbl. Oel	niedrige, offenkettige Metaxylylene (?)
2	165	59	weiss, krist.	Metaxylylen XVII, n=3
3	150	26	farbl. Oel	
4	590	75	weiss, krist.	Metaxylylen XVII, n=4

Offenkettiges Metaxylylen XVII, n=3 Fraktion 2 aus 10 ml abs. Alkohol umkristallisiert: 37 mg (0,22%) farblose Blättchen von analysenreinem XVII, n=3. Smp. 82,5-83°. Molekulargewicht 522,74 (massenspektrometrisch).

$C_{40}H_{42}$ Ber. C 91,90 H 8,10%; gef. C 92,2 H 8,2%.

NMR.- und UV.-Spektrum vgl. Kapitel C.

Offenkettiges Metaxylylen XVII, n=4 Fraktion 4 aus 10 ml abs. Alkohol umkristallisiert: 46 mg (0,28%) farblose Blättchen von analysenreinem XVII, n=4. Smp. 92-93°. Molekulargewicht 626,88 (massenspektrometrisch).

$C_{48}H_{50}$ Ber. C 91,96 H 8,04%; gef. C 92,2 H 8,1%.

NMR.- und UV.-Spektrum vgl. Kapitel C.

3. Versuche zur Dehydrierung von [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan

a. Dehydrierungsversuch mit Rh/Al_2O_3

62 mg [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan, Smp. 128-29°, 70 mg 5% Rh auf Alox (Fluka puriss.) und 1,4 ml Benzol (Fluka puriss.) werden unter 99,99% N_2 in eine Glasampulle von 3,5 ml Inhalt eingeschmolzen. Schüttelautoklav (50 ml) mit Benzol und dieser (in Glaswatte verpackten) Ampulle beschickt und während 13 Std. unter Schütteln auf 300°C gehalten (Druck erreicht ca. 50 Atm.). Die resultierende, schwach grünliche Lösung des Reaktionsgemisches fluoresziert blau bei 350 nm. Der Katalysator wird abfiltriert und mit Benzol ausgewaschen, das Filtrat einrotiert und getrocknet: 58 mg grünlich-weisse, teilweise kristalline Masse. Massenspektrum: Molekel-Ionen bei $^m/e$ 626, 624 (Ausgangsmaterial), 622 und 612.

Chromatographie:

Säule	30 g Kieselgel (Merck, 0,05-0,2 mm). Säulendurchmesser: 1,6 cm. Füllhöhe Kieselgel: 32 cm.
Substanz:	54 mg Rohprodukt des Dehydrierungsversuchs gelöst in 8 ml Hexan/Benzol (1:1) auf Säule aufgetragen.
Eluiermittel:	Hexan/Benzol (1:1).

Frkt. Nr.	ml	mg	Aussehen	
1	68	-		
2	10	3,1	gelbl. Oel	
3	10	8,5	gelblich, fest	
4	10	13,4	gelblich, fest	
5	11	21,0	weiss, krist.	hauptsächlich Ausgangsmaterial
6	10	8,2	" "	
7	20	0,8	" "	

Chromatographie der Fraktion 4:

Säule: wie oben.

Substanz: 13,4 mg der Fraktion 4 gelöst in 5 ml Hexan auf Säule aufgetragen.

Eluiermittel: wie oben.

Frkt. Nr.	ml	mg	Aussehen
1	64	-	
2	11,6	0,8	gelb, fest
3	6	4,8	farbl. Oel, wird fest beim Stehen
4	4	2,9	" " " " " "
5	4,5	1,8	farbl. Oel
6	4,1	1,6	" "
7	15,5	2,2	weiss, krist. (hauptsächlich Ausgangsmaterial)
8	25	-	

Fraktion 3 aus 4 ml Pentan umkristallisiert: ca. 3 mg farblose Blättchen vom Smp. 90-92°. Keine Smp.-Depression mit offenkettigem Metaxylylen XVII, n=4 vom Smp. 92-93°, das aus α,α'-Dibrom-m-xylol mit Hilfe der unkatalysierten Wurtz-Reaktion dargestellt wurde (vgl. Seite 63). Das Massenspektrum ist ebenfalls identisch mit dem in Kapitel C diskutierten Spektrum (Molekel-Ionenpik bei $^{m}/e$ 626).

b. Umsetzung von [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan mit N-Bromsuccinimid

Mit äquivalenter Menge N-Bromsuccinimid: 50 mg [2.2.2.2.2.2]-Metacyclophan, Smp. 128-29°, 180 mg NBS (Fluka purum) und 4 mg Dibenzoylperoxyd (Fluka puriss.) werden in 25 ml CCl_4 (dest. über P_2O_5) am Rückfluss gekocht. Bromierte Verbindung und Succinimid beginnen dabei nach ca. 1/2 Std. als weisser Niederschlag auszufallen. Nach 24 Std. wird CCl_4 abrotiert und der feste, gelblich-weisse Rückstand in 30 ml Methylen-

chlorid gelöst.

Chromatographie:

Säule: 100 g Kieselgel (Merck, 0,05-0,2 mm). Säulendurchmesser: 3 cm. Füllhöhe Kieselgel: 28 cm.

Substanz: ca. 230 mg Rohprodukt (s.o.) gelöst in 30 ml Methylenchlorid auf Säule aufgetragen.

Eluiermittel: Methylenchlorid.

Frkt. Nr.	ml	mg	Aussehen
1	120	-	
2	170	112	weiss, fest
3	250	6	farbl. Oel

Fraktion 2 in 30 ml Methylenchlorid gelöst und unter Erwärmen l a n g s a m mit 30 ml Methanol verdünnt (kräftige Trübung). Nach einigen Stunden Stehen wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und 14 Std. am Hochvakuum bei 75° getrocknet: 75 mg (60%) farblose, mikroskopisch kleine Prismen, Smp. 230-33° (Zers.), von Dodekabrom-[2.2.2.2.2.2]metacyclophan (XVIII).

$C_{48}H_{36}Br_{12}$ Ber. Br 61,01%; gef. Br 59,64 59,60%.

Mit einem Ueberschuss an N-Bromsuccinimid: 97,5 mg [2.2.2.2.2.2]-Metacyclophan, Smp. 128-29°, 432 mg (30% Ueberschuss) NBS (Fluka purum, umkristallisiert aus Wasser) und eine Spur Dibenzoylperoxyd (Fluka puriss.) werden in 10 ml CCl_4 (dest. über P_2O_5) am Rückfluss gekocht. Bromierte Verbindung und Succinimid beginnen bereits nach 4 Min. unter Bräunlichfärbung der Lösung auszufallen. Nach 2 1/2 Std. werden 5 ml CCl_4 abrotiert, das verbleibende Gemisch mit 10 ml Methanol verdünnt, nochmals kurz erhitzt, filtriert, der gelblich-weisse Festkörper auf dem Filter mit drei 2-ml Portionen heissem Wasser gewaschen und im Vakuum bei 100° getrocknet: 206 mg schwach gelbliches Pulver. Man nimmt mit 15 ml Methylenchlorid auf

und verdünnt in der Hitze l a n g s a m mit 35 ml Methanol. Nach einigen Std. Stehen wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und 10 Std. am Hochvakuum bei 75° getrocknet: 156 mg (64%) farblose, mikroskopisch kleine Prismen, Smp. 230-33° (Zers.), des Dodekabromids XVIII.

$C_{48}H_{36}Br_{12}$ Ber. Br 61,01%; gef. Br 58,4, 58,6%.

c. [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan-all-trans-hexaen

125 mg Dodekabrom-[2.2.2.2.2.2]metacyclophan (XVIII) vom Smp. 230-33° (Br 58,6%) werden mit 1,4 g Zinkstaub in 8 ml Dimethylformamid zum Sieden erhitzt. Nach 5 Min. Kochen filtriert man Zink ab und lässt das Filtrat zur Kristallisation stehen: 24,5 mg schwach gelbe Nadeln. Eine weitere Kristallisation aus 7 ml Dimethylsulfoxyd liefert 17 mg (35%) schwach gelbe Nadeln der analysenreinen Verbindung, Smp. > 500°, langsame Zers. ab 320°. Molekulargewicht 612,82 (massenspektrometrisch). UV.-, NMR.- und IR.-Spektren vgl. Kapitel D. Zur Analyse 40 Std. bei 200°/0,005 Torr getrocknet.

$C_{48}H_{36}$ Ber. C 94,08, H 5,92%; gef. C 93,77, H 5,90%.

4. Darstellung von 2,6,6'-Tri-carbomethoxi-1,1'-dinaphthylketon

6-Methyl-1-naphthoylchlorid (XXIII) 44,4 g 6-Methyl-1-naphthoesäure[1] (XXII) und 195 ml Thionylchlorid werden drei Std. am Rückfluss gekocht, das Thionylchlorid abdestilliert und der Rückstand über eine Kolonne destilliert. Man sammelt Fraktionen vom Sdp. 164-166°/9 Torr: 41,8 g (85%) weisse Kristalle des Säurechlorids XXIII, analysenrein, Smp. 36-38°.

$C_{12}H_9ClO$ Ber. Cl 17,32%; gef. Cl 17,1%.

2,6,6'-Trimethyl-1,1'-dinaphthylketon (XXIV) In eine auf 0-2° gekühlte Mischung von 26,4 g 6-Methyl-1-naphthoylchlorid (XXIII), 20,2 g 2,6-Dimethylnaphthalin und 130 ml CS_2 werden während zwei Std. unter Rühren 26 g $AlCl_3$ eingetragen. Nach insgesamt 16 Std. Rühren auf dem Eisbad werden langsam und unter weiterer Eiskühlung 250 ml 10-proz. HCl zugetropft, CS_2 abdestilliert und der Rückstand mit NaOH stark alkalisch gemacht. Man filtriert durch eine Sinternutsche, zerkleinert den so gewonnenen Festkörper im Mörser und wäscht mit Wasser neutral. Das getrocknete, gelbe Pulver (42 g), aus 1500 ml Alkohol unter Verwendung von Aktivkohle umkristallisiert, liefert 22 g gelbe Kristalle vom Smp. 154-57°. Aus dem Filtrat kristallisieren nach dem Einengen weitere 2,2 g gelbe Kristalle vom Smp. 148-52°. Gesamtausbeute: 24,2 g (58%). Nach einer weiteren Kristallisation aus Alkohol (Aktivkohle) erhält man das Keton XXIV analysenrein in fast farblosen Kristallen vom Smp. 153-54°.

$C_{24}H_{20}O$ Ber. C 88,85 H 6,21%; gef. C 88,54 H 6,28%.

2,6,6'-Tri-carboxi-1,1'-dinaphthylketon (XXV) 3,6 g des Ketons XXIV, 20 g SeO_2 und 20 g Wasser werden während vier Std. im Bombenrohr auf 230-40°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, mit Wasser gewaschen und mit 10-proz.

[1] Darstellung vgl. {65}

Sodalösung aufgenommen. Man filtriert vom unlöslichen Selen ab, fällt die Säure aus dem Filtrat mit HCl aus, saugt ab, wäscht neutral und trocknet: 3,7 g (80%) Rohprodukt als blassgelbes Pulver, löslich in Dioxan, Tetrahydrofuran und Dimethylformamid.

Titration: 69,5 mg Rohprodukt der Tricarbonsäure XXV wurden in 10 ml 0,1034 N NaOH gelöst und mit 0,100 N HCl titriert (Indikator: Phenolphthalein). Verbrauch:

$C_{24}H_{14}O_7$ Ber. 5,32 ml; gef. 5,8 ml HCl.

2,6,6'-Tri-carbomethoxi-1,1'-dinaphthylketon (XXVI) 10 g rohe Tricarbonsäure XXV werden in 13,5 ml halbkonz. NH_3 gelöst und mit 50 ml Wasser kurze Zeit bis zum Verschwinden des NH_3-Geruchs gekocht. Die heisse Lösung wird unter starkem Rühren in eine siedende Lösung von 13 g $AgNO_3$ in 100 ml Wasser im Verlauf von fünf Min. eingetropft. Der gelblichweisse Niederschlag wird abfiltriert, mit Alkohol und Aether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet: 16,4 g Silbersalz (Theorie: 17,7 g).

Das Silbersalz wird am Rückfluss mit 30 ml Methyljodid umgesetzt (ca. 3 Std.), wobei anfangs eine heftige Reaktion zu beobachten ist. Der entstandene Brei wird in mehreren Portionen mit insgesamt 300 ml Methylenchlorid ausgezogen und das Silberjodid abfiltriert (Glasfiltertiegel 11P4). Das Filtrat engt man auf 80 ml ein, versetzt mit 200 ml Methanol, behandelt mit 2 g Aktivkohle, engt auf 150 ml ein und lässt kristallisieren: 4,7 g gelbe, kristalline Substanz. Smp. um 170°.

Man kristallisiert zunächst zweimal aus Aceton/Wasser (7:3), dann dreimal aus Aceton um, wobei die Mutterlaugen jeweils auch aufgearbeitet werden müssen, und erhält so 3,1 g schwach gelbliche Substanz, Smp. um 192°. Schliesslich wird bei

230 °C/0,02 Torr sublimiert und das Sublimat aus Aceton umkristallisiert: 2,75 g (26% aus rohem XXV) farblose, kubische Kristalle von analysenreinem Triester XXVI, Smp. 199-201°.

$C_{27}H_{20}O_7$ Ber. C 71,04 H 4,42%; gef. C 71,28 H 4,55%.

G. ZUSAMMENFASSUNG

Arbeitet man bei der Wurtz-Reaktion mit α,α'-Dibrom-m-xylol bei tiefer Temperatur und mit Tetraphenyläthylen als Katalysator, so bildet sich ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das zu 90% aus [2.2. ...]Metacyclophan besteht. Das Gemisch lässt sich säulenchromatographisch in seine Komponenten auftrennen, wobei Metacyclophane mit bis zu acht m-Xylyleneinheiten isoliert werden können. Die Eigenschaften dieser neuen, grossen Ringe werden anhand ihrer NMR.-, UV.- und Massenspektren diskutiert. Die gesetzmässige Lage der Schmelzpunkte wird interpretiert.

Brombenzol und p-Bromanisol katalysieren die Wurtz-Reaktion mit α,α'-Dibrom-m-xylol weniger energisch und vermindern die Ausbeuten an Metacyclophanen zugunsten offenkettiger Verbindungen. Die unkatalysierte Wurtz-Reaktion ist zur Darstellung höherer Metacyclophane ungeeignet.

Versuche, [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan direkt zu [12]Coronaphen zu dehydrieren, schlugen fehl. Eine zweite Synthese von [12]Coronaphen via 3,11-disubstituiertes Dibenz(aj)anthracen wird besprochen und bis zum 2,6,6'-Tri-carbomethoxi-1,1'-dinaphthylketon vorangetrieben.

Ausgehend von [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan gelingt über Dodekabrom-[2.2.2.2.2.2]metacyclophan die Synthese von [2.2.2.2.2.2]-Metacyclophan-all-trans-hexaen.

H. LITERATURVERZEICHNIS

{1} R.Peter & W.Jenny, Helv. chim. Acta 49, 2123 (1966)

{2} C.S.Wood & F.B.Mallory, J. org. Chemistry 29, 3373 (1964)

{3} Dissertation R.Paioni, Universität Bern, in Vorbereitung

{4} E.Hückel, Z. Physik 70, 204 (1931)

{5} J.W.Armit & R.Robinson, J. chem. Soc. 127, 1604 (1925)

{6} Uebersicht siehe R.S.Mulliken: "Spektroskopie, Molekül-Orbitale und chemische Bindung". Angew. Chem. 79 (12), 541-54 (1967)

{7} Uebersicht siehe
1) K.H.Wünsch: "Aromatischer Zustand und aromatische Verbindungen". Wiss. Z. Ernst Moritz Arndt-Univ. Greifswald 12 (3/4), 239-69 (1963)
2) R.Breslow: "Organic Reaction Mechanisms". W.A.Benjamin, Inc. New York/Amsterdam 1965 (p. 20-31)
3) A.Streitwieser: "Molecular Orbital Theory". John Wiley & Sons, Inc. New York/London 1961 (p. 256-304)

{8} F.Klages, Chem. Ber. 82, 358 (1949)

{9} G.W.Wheland: "Resonance in Organic Chemistry". John Wiley & Sons, Inc. New York 1955

{10} J.B.Phillips, R.J.Molyneux, E.Sturm & V.Boekelheide, J. Amer. chem. Soc. 89 (7), 1704 (1967)
V.Boekelheide & T.Miyasaka, J. Amer. chem. Soc. 89 (7), 1709 (1967)

{11} I.C.Calder, P.J.Garret, H.C.Longuett-Higgins, F.Sondheimer & R.Wolovsky, J. chem. Soc. 1967 C (11), 1041

{12} R.Breslow & H:W.Chang, J. Amer. chem. Soc. 83, 2367 (1961)

{13} R.Breslow, H.Höver & H.W.Chang, J. Amer. chem. Soc. 84, 3168 (1962)

{14} N.Deno, J.Jaruzelsky & A.Schriesheim, J. Amer. chem. Soc. 77, 3044 (1955)

{15} W.E.Doering & L.H.Knox, J. Amer. chem. Soc. 76, 3203 (1954)

{16} R.Breslow & H.W.Chang, J. Amer. chem. Soc. 83, 3727 (1961)
R.Breslow & H.W.Chang & W.Jager, J. Amer. chem. Soc. 85, 2033 (1963)

{17} H.H.Freedman & A.M.Frantz, J. Amer. chem. Soc. 84, 4165 (1962)

{18} vgl. {7}: Streitwieser p. 414-15

{19} T.J.Katz, J. Amer. chem. Soc. 82, 3784 (1960)

{20} T.J.Katz & P.J.Garret, J. Amer. chem. Soc. 85, 2852 (1963)
E.A.LaLancette & R.E.Benson, J. Amer. chem. Soc. 85, 2853 (1963)

{21} G.W.Wheland & D.E.Mann, J. chem. Physics 17, 264 (1949)

{22} M.Yamakawa, H.Watanabe, T.Mukai, T.Nozoe & M.Kubo, J. Amer. chem. Soc. 82, 5665 (1960)

{23} vgl. {7}: Streitwieser p. 259

{24} "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions"; Special Publication No. 11, The Chemical Society, London (1958)

{25} E.Vogel & H.D.Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964)

{26} M.Dobler & J.D.Dunitz, Helv. chim. Acta 48, 1429 (1965)

{27} D.J.Cram, Rec. of chem. Progress 20, 71 (1959)

{28} C.J.Brown, J. chem. Soc. 1953, 3278

{29} W.Klemm, Chem. Ber. 90, 1051 (1957)

{30} K.Lonsdale, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 159, 149 (1937); J. chem. Soc. 1938, 364

{31} M.T.Rogers, J. Amer. chem. Soc. 69, 1506 (1947)

{32} C.E.Johnson & F.A.Bovey, J. chem. Physics 29, 1012 (1958) D.G.Farnum & C.F.Wilcox, J. Amer. chem. Soc. 89 (21), 5379 (1967)

{33} L.M.Jackman, F.Sondheimer, Y.Amiel, D.A.Ben-Efraim, Y.Gaoni, R.Wolovsky & A.A.Bothner-By, J. Amer. chem. Soc. 84, 4307 (1962)

{34} E.Vogel, M.Biskup, A.Vogel & H.Günther, Angew. Chem. 78, 755 (1966)

{35} N.Jonathan, S.Gordon & B.P.Dailey, J. chem. Physics 36, 2443 (1962)

{36} W.E.Barth & R.G.Lawton, J. Amer. chem. Soc. 88, 380 (1966)

{37} H.A.Staab & H.Bräunling, Tetrahedron Letters (London) 1965, 45

{38} G.Ege & H.Fischer, Tetrahedron (London) 23, 149 (1967)

{39} R.W.Griffin jr., Chem. Reviews 63, 45 (1963)

{40} M.Pellegrin, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 18, 458 (1899)

{41} W.Baker, J.F.W.McOmie & J.M.Norman, J. chem. Soc. 1951, 1114

{42} E.Müller & G.Röscheisen, Chem. Ber. 90, 543 (1957)

{43} W.S.Lindsay, P.Stokes, L.G.Humber & V.Boekelheide, J. Amer. chem. Soc. 83, 943 (1961)

{44} N.L.Allinger, M.A.Da Rooge & R.B.Hermann, J. Amer. chem. Soc. 83, 1974 (1961)

{45} V.Boekelheide & J.B.Phillips, J. Amer. chem. Soc. 85, 1545 (1963)

{46} T.Sato, S.Akabori, M.Kainosho & K.Hata, Bull. chem. Soc. Japan 39, 856 (1966)

{47} N.L.Allinger, B.J.Gorden, Shih-En Hu & R.A.Ford, J. org. Chemistry 32, 2272 (1967)

{48} H.Kämmerer, M.Grossmann & G.Umsonst, Makromolekulare Chem. 39, 39 (1960)

{49} R.W.Griffin jr. & C.R.Slater, unpublished results

{50} R.W.Griffin jr. & R.A.Coburn, unpublished results

{51} V.Boekelheide & L.G.Humber, unpublished results

{52} H.R.Blattmann, D.Meuche, E.Heilbronner, R.J.Molyneux & V.Boekelheide, J. Amer. chem. Soc. 87, 130 (1965)

{53} O.Neunhoeffer & H.Woggon, Liebigs Ann. Chem. 600, 34 (1956)

{54} E.D.Bergmann, Bull. Soc. chim. France 1965, 2681

{55} J.Dale, Angew. Chem. 78, 1070 (1966)

{56} J.Dale, J. chem. Soc. 1963, 93

{57} J.Dale, J. chem. Soc. 1963, 95; Angew. Chem. 78, 1074 (1966)

{58} H.A.Staab & F.Binnig, Chem. Ber. 100, 293 (1967)

{59} M.S.Newman & D.Lednicer, J. Amer. chem. Soc. 78, 4765 (1965)

{60} L.Ruzicka & H.Hoesli, Helv. chim. Acta 17, 470 (1934) Ng.Ph.Buu-Hoi, Ng.Hoan & P.Jacquignon, J. chem. Soc. 1951, 1381

{61} F.D.Greene, W.A.Remers & J.W.Wilson, J. Amer. chem. Soc. 79, 1416 (1957)

{62} H.A.Staab, F.Graf & B.Junge, Tetrahedron Letters (London) 1966, 743

{63} H.Suhr: "Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie". Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1965 (p. 58)

{64} Dissertation J.Reiner, Universität Bern, in Vorbereitung

{65} C.C.Price, E.C.Chapin, A.Goldman, E.Krebs & H.M.Shafer, J. Amer. chem. Soc. 63, 1857 (1941)

{66} E.Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. B. 62, 355 (1929)

{67} J.W.Cook, J. chem. Soc. 1932, 1479

{68} E.C.Horning & D.B.Reisner, J. Amer. chem. Soc. 71, 1036 (1949)

{69} W.S.Johnson, R.G.Christianson & R.E.Ireland, J. Amer. chem. Soc. 79, 1995 (1957)

{70} W.A.Bonner, J. Amer. chem. Soc. 85, 439 (1963)

{71} E.D.Bergmann & E.Loewenthal, Bull. Soc. chim. France 1952, 66

{72} J.W.Cook & E.F.M.Stephenson, J. chem. Soc. 1949, 842

{73} R.C.Moreau, Bull. Soc. chim. France 1958, 628

Curriculum vitae

Am 4. Februar 1941 wurde ich in Basel als Sohn des Hans und der Elisabeth Burri-Bucher geboren. Nach dem Besuch der Primarschule und des Humanistischen Gymnasiums in Basel bestand ich im Frühjahr 1960 die Maturitätsprüfung des Typus A und immatrikulierte mich an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel, um Chemie zu studieren. Die beiden Vordiplome erwarb ich 1962 und 1964 mit den Prüfungsfächern anorganische Chemie, organische Chemie, Physik, Mathematik und erweiterte Mathematik. Das Diplomexamen in Chemie mit den Prüfungsfächern anorganische Chemie, organische Chemie und physikalische Chemie bildete im Herbst 1965 den Abschluss meines Studiums in Basel.

Als Student der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern beschäftigte ich mich in den beiden darauffolgenden Jahren mit der vorliegenden Arbeit unter der Leitung von Prof. Dr. W. Jenny.

Den Herren Professoren und Dozenten E. Baumgartner, M. Brenner, P. Buchner, R. Conzelmann, H. Erlenmeyer, S. Fallab, C. Grob, H. Huber, P. Huber, W. Jenny, W. Kuhn, P. Scherrer, Ch. Tamm, M. Thürkauf und R. Wizinger schulde ich grossen Dank für meine Ausbildung im Hauptfach und in den Nebenfächern.